

Die thermische Zersetzung von
Organo-Bor-Aziden R_2BN_3

Peter Paetzold

1964



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555223_0038

DIE THERMISCHE ZERSETZUNG VON
ORGANO-BOR-AZIDEN R_2BN_3

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Peter Paetzold.

München 1961



Berichterstatter: Prof. Dr. Dr. h. c. Egon Wiberg
Tag der mündlichen Prüfung: 13. 12. 1961

Druck: Steinbauer u. Rau, München 2

Die in dieser Arbeit beschriebenen Experimente wurden in der Zeit von Juni 1960 bis Mai 1961 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München durchgeführt.

An dieser Stelle darf ich meinen Dank und meine Freude darüber bekunden, daß Herr Professor Egon Wiberg mein Doktorvater war: Wissenschaftliches Vorbild im gleichen Maße wie großmütiger Wahrer menschlicher Belange.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
<u>EINLEITUNG</u>	1
<u>BESCHREIBUNG DER ERGEBNISSE</u>	
1. <u>Darstellung und Eigenschaften von Boraziden R_2BN_3 und deren</u>	3
Pyridinaddukten $R_2BN_3 \cdot Py$	3
1.1 Darstellung und Eigenschaften von Diphenylborazid	
Ph_2BN_3	3
1.11 Darstellung von Diphenylborazid Ph_2BN_3	3
1.12 Eigenschaften von Diphenylborazid Ph_2BN_3	4
1.2 Darstellung und Eigenschaften von Diphenylborazid-Pyridin	
$Ph_2BN_3 \cdot Py$	5
1.21 Darstellung von Diphenylborazid-Pyridin $Ph_2BN_3 \cdot Py$.	5
1.22 Eigenschaften von Diphenylborazid-Pyridin	
$Ph_2BN_3 \cdot Py$	5
1.221 Allgemeines	5
1.222 Verhalten beim Erhitzen	6
1.223 Strukturfragen	7
1.3 Darstellung und Eigenschaften von Dipropylborazid-	
Pyridin $Pr_2BN_3 \cdot Py$	8
1.31 Darstellung von Dipropylborazid-Pyridin	
$Pr_2BN_3 \cdot Py$	8
1.32 Eigenschaften von Dipropylborazid-Pyridin	
$Pr_2BN_3 \cdot Py$	9
2. <u>Umlagerung der Borazide R_2BN_3</u>	10
2.1 Umlagerung von Diphenylborazid-Pyridin $Ph_2BN_3 \cdot Py$	11
2.11 Lösungsmittelfreie Thermolyse	11
2.12 Elektrophil katalysierte Umlagerung	11
2.121 Heterogene Katalyse	11
2.122 Homogene Katalyse	12
2.13 Photolytische Umlagerung	13
2.2 Umlagerung von Dipropylborazid-Pyridin $Pr_2BN_3 \cdot Py$	13
3. <u>Chemismus der Borazid-Umlagerung</u>	13
3.1 Das vorgelagerte Gleichgewicht	13

3.2 Kinetik der Stickstoff-Abspaltung	16
3.3 Die Bor-Azen-Zwischenstufe R_2BN	18
3.31 Vorbemerkung	18
3.32 Nachweis der Azen-Zwischenstufe	20
3.4 Die Bor-Imid-Zwischenstufe $RBNR$	21
3.41 Vorbemerkung	21
3.42 Nachweis der Imid-Zwischenstufe	22
4. Zusammenfassung der Ergebnisse	25

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

<u>Versuch 1:</u> Darstellung von Diphenylborazid Ph_2BN_3	27
<u>Versuch 2:</u> Darstellung von Diphenylborazid-Pyridin $Ph_2BN_3 \cdot Py$	29
<u>Versuch 3:</u> Darstellung von Diphenylborazid-Pyridin $Ph_2BN_3 \cdot Py$	31
<u>Versuch 4:</u> Spaltung von Diphenylborazid-Pyridin $Ph_2BN_3 \cdot Py$ in die Komponenten Ph_2BN_3 und Py	33
<u>Versuch 5:</u> Messung des Dipolmoments von Diphenylborazid-Pyridin $Ph_2BN_3 \cdot Py$	34
<u>Versuch 6:</u> Darstellung von Dipropylborazid-Pyridin $Pr_2BN_3 \cdot Py$	35
<u>Versuch 7:</u> Thermische Zersetzung von Diphenylborazid-Pyridin $Ph_2BN_3 \cdot Py$	38
<u>Versuch 8:</u> Heterogene katalytische Wirkung von $CuCl$ auf die Thermolyse von $Ph_2BN_3 \cdot Py$	40
<u>Versuch 9:</u> Homogene katalytische Wirkung von $CuCl$ auf die Thermolyse von $Ph_2BN_3 \cdot Py$	41
<u>Versuch 10:</u> Homogene katalytische Wirkung von HCl auf die Thermolyse von $Ph_2BN_3 \cdot Py$	41
<u>Versuch 11:</u> Katalytische Wirkung von UV-Licht auf die Thermolyse von festem $Ph_2BN_3 \cdot Py$	42
<u>Versuch 12:</u> Katalytische Wirkung von UV-Licht auf die Thermolyse von gelöstem $Ph_2BN_3 \cdot Py$	42
<u>Versuch 13:</u> Thermische Zersetzung von Dipropylborazid-Pyridin $Pr_2BN_3 \cdot Py$	43
<u>Versuch 14:</u> Thermische Zersetzung von Dipropylborazid-Pyridin $Pr_2BN_3 \cdot Py$	43
<u>Versuch 15:</u> Messung der Reaktionsordnung der N_2 -Abspaltung aus Ph_2BN_3	45
<u>Versuch 16:</u> Messung der Geschwindigkeit der N_2 -Abspaltung aus $Ph_2BN_3 \cdot Py$	47

	Seite
<u>Versuch 17</u> : Nachweis der Azen-Zwischenstufe bei der Thermolyse von $\text{Ph}_2\text{BN}_3\cdot\text{Py}$ mit Dimethylamin . . .	48
<u>Versuch 18</u> : Nachweis der Imid-Zwischenstufe bei der Thermolyse von $\text{Ph}_2\text{BN}_3\cdot\text{Py}$ mit Diphenylnitrilimin	51
<u>Versuch 19</u> : Nachweis der Imid-Zwischenstufe bei der Thermolyse von $\text{Ph}_2\text{BN}_3\cdot\text{Py}$ mit Dimethylbutadien .	54
LITERATURVERZEICHNIS	55

EINLEITUNG

Dialkyl- und Diaryl-borazide R_2BN_3 vermögen das Interesse des Forschers aus zwei Gründen zu erregen.

Zum ersten darf man von solchen Boraziden R_2BN_3 bei thermischer oder elektrophiler Aktivierung die bei Aziden allenthalben beobachtete Stickstoffabspaltung erhoffen. Dabei sollte man eine reaktive Zwischenstufe der Formel R_2BN erhalten, in der das Stickstoffatom nur über ein Elektronensextett verfügt. Solchen "Azenen" (mit einbindigem Stickstoff) - der Name "Azene" hat sich in Analogie zu den ebenfalls ungesättigten "Carbenen" (mit zweibindigem Kohlenstoff) im deutschen Schrifttum eingebürgert - wurden in letzter Zeit zahlreiche Untersuchungen gewidmet und zwar besonders bei Carb-Azenen, Sulf-Azenen und Hydrogen-Azenen, bei denen der Azen-Stickstoff an ein C-, S- und H-Atom gebunden ist. Ein Beitrag zur Azen-Chemie in Form einer Untersuchung der Thermolyse von Boraziden (mit B-N-Bindung war daher wünschenswert).

Ein zweiter Grund, der diese Untersuchung anregte, war die Absicht, einen Beitrag zur Chemie der Borimide $RB=NR$ beizusteuern. Borimide $RB=NR$ kann man nämlich in Analogie zur Curtiuschen Umlagerung oder zu Umlagerungen in der Triphenyl-methylazid-Reihe (1) als Umlagerungsprodukte der Borazid-Thermolyse erwarten. Obwohl Gegenstand einer Reihe mechanistischer Spekulationen, entbehren die Borimide $RB=NR$ bislang des experimentellen Existenzbeweises. Die Borazid-Thermolyse schien geeignet zu sein, eventuell auftretende Borimid-Zwischenstufen durch Zugabe geeigneter Agenzien abzufangen.

Diese Problemstellung ergab folgende Reihenfolge der durchzuführenden Versuche: 1. Zunächst mußte ein Weg zur Darstellung von Boraziden R_2BN_3 gefunden werden. 2. Die Bedingungen der Thermolyse der Borazide - Temperatur, Reaktionsmedium, elektrophile Katalyse - waren zu klären und die Thermolyseprodukte zu charakterisieren. 3. Der Chemismus der Thermolyse mußte untersucht werden.

Die hier verwendete Nomenklatur der Borverbindungen folgt den IUPAC-Richtlinien für die Nomenklatur anorganischer Verbindungen von 1959 (2). Als von den Richtsätzen nicht vorgesehene Trivialnamen wurden die Bezeichnungen "Borazol" für Tribor-trihydrid-triimid und dessen Derivate und "Boran" für Verbindungen BX_3 mit beliebigen einwertigen Liganden X gebraucht.

Nicht verwendet wurden die im deutschen Schrifttum anzutreffenden Namen "Borazan", "Borazen" und "Borazin" und zwar aus folgenden Gründen:

1. a) Die Bezeichnung "Borazan" für Boran-Ammoniak $H_3B \cdot NH_3$ und seine Derivate räumt der Bor-Stickstoff-Bindung eine Vormachtstellung ein, die ihr als der meist lockersten Bindung nicht zusteht. b) Eine Übertragung dieser Benennungsweise auf das Dihydrido-diamin-bor-Kation $[H_3N-BH_2-NH_3]^+$ und seine Derivate in Form der Bezeichnung "Borazylammonium"-Kation bevorzugt zu Unrecht eine Bor-Stickstoff-Bindung vor der anderen. c) "N-Cyclopentatrienyl-borazan" ist zum Unterschied von "Boran-Pyridin" ein unübersichtliches Wortgebilde. 2. a) Die im Namen "Borazen" zum Ausdruck kommende Isosterie mit Alkenen fordert einen Vergleich des energiereichen Grenzzustandes einer Mesomeriebeziehung beim Borazen mit dem energiearmen Grundzustand einer Mesomeriebeziehung beim Alken. b) Es gibt keine sinnvolle Übertragung des Namens "Borazen" auf die dem Borazen als einem Bormonamid $BH_2(NH_2)$ verwandten Bordiamide $BH(NH_2)_2$. c) "Borazen" könnte mit "Bor-Azen" - jener reaktiven Zwischenstufe $>BN$ mit ungesättigtem Stickstoffatom - verwechselt werden. 3. Die Benennung "Borazin" könnte zur Verwechslung der besser als "Borimide" zu bezeichnenden Verbindungsklasse $RB=NR$ mit Borazolen, die in der angelsächsischen Literatur z. T. "borazines" heißen, führen; die Endung "in" ist ja für heterocyclische Sechsring-Aromaten vorgesehen.

BESCHREIBUNG DER ERGEBNISSE

1. Darstellung und Eigenschaften von Boraziden R_2RN_3 und deren Pyridinaddukten $R_2BN_3 \cdot Py$

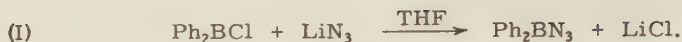
1.1 Darstellung und Eigenschaften von Diphenylborazid Ph_2BN_3

1.11 Darstellung von Diphenylborazid Ph_2BN_3

Eine Synthese der Bor-Azid-Bindung $>B-N_3$ lässt sich durch Kondensation der Borhydrid-Bindung $>B-H$ mit Stickstoffwasserstoffsäure $H-N_3$ unter Wasserstoffaustritt erzielen. Diese Kondensation wurde bereits zur Bereitung von Bortrisazid $B(N_3)_3$, Lithium-tetraazidoborat $Li[B(N_3)_4]$ und Natrium-tetraazidoborat $Na[B(N_3)_4]$ genutzt (3). Zur Darstellung von Diphenylborazid Ph_2BN_3 ist dieses Verfahren nicht geeignet, da die Gewinnung von reinem Diphenylborhydrid Ph_2BH als Ausgangsmaterial außerordentlich umständlich wäre. Die Substitution von Chlorid im relativ leichter zugänglichen Diphenylborchlorid Ph_2BCl durch den Azidrest versprach besseres Gelingen, zumal man dann statt der lästigen freien Stickstoffwasserstoffsäure salzartige Azide verwenden konnte.

24stündiges Rühren von Ph_2BCl mit einem geringen Überschuß an Lithiumazid LiN_3 in trockenem Tetrahydrofuran (THF) - zunächst bei Raumtemperatur, dann unter Rückfluss - ergab in der Tat eine neue Verbindung, die nach dem Entfernen des Lösungsmittels und der Lithiumsalze als ein bei $110-125^\circ$ am Hochvakuum (HV) destillierbares Öl anfiel (Versuch 1). Ein einheitlicher Siedepunkt konnte auch bei mehrmaligem Destillieren am HV nicht erzielt werden; offensichtlich war die Substanz unrein. Eine Reinigung durch Säulenchromatographie, Extraktionsmethoden und ähnliches wurde wegen der Labilität der Verbindung gegen Luft und Wasser nicht unternommen. Qualitativ wurden im Öl Bor, Azid und aromatische Reste nachgewiesen; das IR-Spektrum bewies die Anwesenheit von Azid- und Phenyl-Gruppen. Auf eine quantitative Bestimmung der Elemente wurde verzichtet; vielmehr wurde ein Beweis für die Identität der erhaltenen Verbindung durch die im nächsten Abschnitt geschilderte Bereitung eines wohldefinierten Pyridinaddukts erbracht. Diesen Beweis vorweggenommen, hat sich bei der Bildung der Verbindung

folgende Reaktion abgespielt:

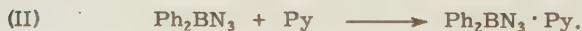


Die unreine Verbindung Ph_2BN_3 war - bezogen auf Ph_2BCl - in einer Ausbeute von 59 % angefallen. Die Unreinheit ist vermutlich auf die Anwesenheit von koordinativ an das Diphenylborazid gebundenem THF zurückzuführen.

1.12 Eigenschaften von Diphenylborazid Ph_2BN_3

Es handelt sich bei der Verbindung Ph_2BN_3 um ein farbloses Öl, das sich beim Stehenlassen an trockener Luft im Verlaufe einiger Stunden gelb und schliesslich braun färbt. An feuchter Luft raucht das Öl. Die thermische N_2 -Abspaltung setzt - im Reagenzglas beobachtet - oberhalb 150° ein; bei 170° beträgt - wie im Kapitel 3 gezeigt werden wird - die Halbwertszeit 15 Minuten.

Diphenylborazid besitzt ein koordinativ ungesättigtes Boratom, das bereitwillig mit Basen zu reagieren vermag: Das in Cyclohexan gelöste Azid gibt bei Pyridin-Zusatz (Pyridin = Py) einen weißen Niederschlag, der aus Cyclohexan/Benzol mehrmals umgefällt wurde (Versuch 2). Die quantitative Bestimmung der Elemente B, N, C und H, die Molgewichtsbestimmung und das IR-Spektrum lehrten, daß es sich bei den gebildeten Kristallen um Diphenylborazid-Pyridin $\text{Ph}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$ handelte. Demnach hat sich folgende Reaktion abgespielt:



Die Sicherung des Reaktionsproduktes kann als ein Beweis für die Identität der Ausgangsverbindung Ph_2BN_3 gelten.

Diphenylborazid-Pyridin $\text{Ph}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$ kann in sehr reinem Zustand erhalten werden und ist dann sehr lagerbeständig. Die thermische Stickstoff-Abspaltung setzt - wie beim Diphenylborazid selbst - oberhalb 150° langsam ein. Wegen dieser Eigenschaften ist das Pyridinaddukt eine zur Untersuchung der thermischen Stickstoff-

Abspaltung geeigneterer Substanz als das Diphenylborazid selbst. Eine besonders zweckmäßige Methode zur Darstellung von Diphenylborazid-Pyridin wird nun erläutert.

1.2 Darstellung und Eigenschaften von Diphenylborazid-Pyridin

$\text{Ph}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$

1.21 Darstellung von Diphenylborazid-Pyridin $\text{Ph}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$

Ph_2BCl wurde in Py gelöst, wobei sich $\text{Ph}_2\text{BCl} \cdot \text{Py}$ bildete (Versuch 3). Die Lösung wurde über einem mit Hydrazinhydrat aktivierten Natriumazid NaN_3 als Bodenkörper 12 Stunden bei 70° gerührt. Dann wurden Salz und Lösung getrennt. Im Salz wurde der Chloridgehalt bestimmt; das Salz enthielt 91 % des als Ph_2BCl eingesetzten Chlors. Aus der Lösung wurde das Py entfernt und die dabei erhaltenen Kristalle mehrmals aus Benzol / Cyclohexan umgefällt. Die quantitative Analyse der Kristalle sowie das IR-Spektrum lehrten, daß es sich bei den Kristallen um die gesuchte Verbindung $\text{Ph}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$ handelte; das IR-Spektrum der Kristalle zeigte bis in alle Einzelheiten dieselben Banden wie die im letzten Kapitel geschilderten Kristalle. Mithin hatte sich folgende Reaktion abgespielt:



1.22 Eigenschaften von Diphenylborazid-Pyridin $\text{Ph}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$

1.221 Allgemeines

$\text{Ph}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$ kristallisiert in durchscheinenden, farblosen, quadratischen Platten mit bevorzugter Spaltbarkeit parallel der Plattenebene; erhöht man im Benzol/Cyclohexan-Umfällungs-Gemisch den Cyclohexananteil, so fallen auch lange Nadeln an. An freier Luft sind die Kristalle bei Raumtemperatur mehrere Stunden haltbar, dann nehmen sie - offenbar unter allmählicher Zersetzung - hellbraune Farbe an. In geschlossenen Gefäßen, besonders unter Stickstoff gelagert, zeigte die Substanz nach einem halben Jahr immer noch den theoretischen Stickstoffgehalt.

1.222 Verhalten beim Erhitzen

Die Kristalle von $\text{Ph}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$ zeigen keinen definierten Schmelzpunkt. Vielmehr bemerkt man, wenn man die Kristalle durch ein Mikroskop mit heizbarem Mikroskoptisch betrachtet, bei etwa 110° die Bildung feiner Tröpfchen, begleitet von Pyridin-Geruch. Bei 130° ist die gesamte Kristallmasse geschmolzen. Ab 150° scheiden sich wieder lange Nadeln ab, die bei etwa 200° verschwinden. Die jetzt erhaltene Schmelze gibt beim Abkühlen keine Kristalle mehr, sondern eine braune, schmierige Masse.

Die Schmelzerscheinungen lassen sich folgendermaßen deuten:
 $\text{Ph}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$ unterliegt dem Zerfallsgleichgewicht



das oberhalb 100° so weit nach rechts verschoben ist, daß die Kristalle in sich abscheidenden Pyridin gelöst werden. Wird bei weiterem Erhitzen der Siedepunkt von Pyridin (115°) wesentlich überschritten, so dampft Pyridin ab, und es fallen wieder Kristalle aus. Bei stärkerem Erhitzen wird das Gleichgewicht (IV) immer mehr nach rechts verschoben, gleichzeitig treten Stickstoffabspaltung und Zersetzung durch Luftsauerstoff ein und zwar in einem nicht mehr definierten Nebeneinander.

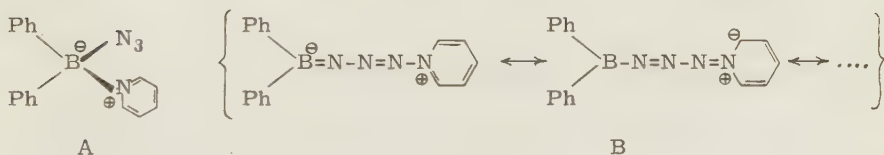
Um das Gleichgewicht (IV) zu überprüfen, wurde versucht, $\text{Ph}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$ am HV thermisch gemäß Gleichung (IV) zu zerlegen (Versuch 4). Bei 110° gingen Spuren von Pyridin in die Vorlage über. Gleichzeitig destillierte ein Öl zu den oberen, kälteren Teilen des Destillierkolbens; dort verfestigte es sich zusehends, während die Pyridinabscheidung in der Vorlage aussetzte. Das hochdestillierte Öl war Diphenylborazid Ph_2BN_3 , das sich mit vorbeistreichendem Pyridingas wieder zu festem Diphenylborazid-Pyridin $\text{Ph}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$ vereinte, so daß sich die in der Vorlage gesammelten Pyridinspuren kaum noch vermehrten.

Dagegen wurden 47 % der nach (IV) zu erwartenden Pyridinmenge bei zweitägigem Erhitzen von $\text{Ph}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$ auf nur 90° am HV erhalten.

Die Überprüfung von Gleichgewicht (IV) durch thermische Zerlegung von $\text{Ph}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$ bei Barometerdruck scheiterte; beim Erhitzen auf 120° färbte sich das Pyridinaddukt dunkelbraun, da es bei dieser hohen Temperatur offenbar vom Luftsauerstoff, der trotz Spülung mit Stickstoff nicht völlig ferngehalten werden konnte, angegriffen wurde. In der Vorlage sammelten sich trotz weiteren Erhitzens auf 145° nur Spuren von Pyridin.

1.223 Strukturfragen

Die Amin-Addition an Borane BX_3 führt stets zu Verbindungen mit tetraedrisch flankiertem, vierbindigem Boratom. Dennoch soll für die hier diskutierte Verbindung außer der Formulierung A noch eine recht unkonventionelle, durch die folgenden Grenzformeln B wiederzugebende Strukturalternative diskutiert werden:



Daß Pyridin sich an ungesättigte Stickstoff-Atome anzulagern vermag, lehrt der Zerfall von Sulfaziden in Pyridin, bei dem z. B. die Verbindung $\text{CH}_3\text{CO-NH-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-N}^\oplus\text{-Py}$ isoliert werden konnte (5).

Die wahrscheinlichere Struktur A sollte sich von der Struktur B im Dipolmoment unterscheiden. Für A läßt sich ein Dipolmoment von der für die Zwitterionen des Boran-Amin-Typs $\text{H}_3\text{B}^\oplus \cdot \text{NH}_3^\ominus$ bekannten Größenordnung voraussagen. Vergleichbare Verbindungen mit bekanntem Dipolmoment wären etwa $\text{BH}_2\text{Cl} \cdot \text{NMe}_3$ mit $\mu = 5.37 \pm 0.04$ D (6) oder $\text{BCl}_3 \cdot \text{NMe}_3$ mit $\mu = 6.29 \pm 0.02$ D (7) (Me = Methyl). Der Struktur B sollte dagegen wegen der mesomeren Ladungsverteilung nur ein kleines Dipolmoment zukommen. Gefunden wurde der Wert 6.42 ± 0.13 D (Versuch 5). Damit kann die Diskussion der Struktur B aufgegeben werden.

Auch IR- und UV-Spektrum sind nur mit der Struktur A verträglich, da beide Spektren das Auftreten eines Azidrests bekunden. Das IR-Spektrum weist die Azid-Valenzschwingung bei 2110 cm^{-1}

auf; diese Schwingung wird bei anderen Aziden zwischen 2120 und 2160 cm^{-1} beobachtet (8). Im UV-Spektrum findet sich eine breite Extinktion mit Maximum bei 4210 cm^{-1} , während Phenylazid als Vergleichssubstanz das typische Azid-Extinktionsmaximum bei dem kleineren Wert 4040 cm^{-1} zeigt (9); die geringe Abweichung erklärt sich zwanglos durch die Konjugation mit dem Phenylrest bei Phenylazid, während der Azidrest bei Struktur A nicht in Konjugationsstellung steht. Die spektralen Daten sprechen gegen Struktur B, bei der der Azidrest mit seiner für ihn typischen N-N-Dreifachbindung verschwunden wäre.

1.3 Darstellung und Eigenschaften von Dipropylborazid-Pyridin $\text{Pr}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$

Dipropylborazid-Pyridin $\text{Pr}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$ sollte als Prototyp eines aliphatischen Azids dargestellt werden

1.31 Darstellung von Dipropylborazid-Pyridin $\text{Pr}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$

Dipropylborchlorid Pr_2BCl ($\text{Pr} = n\text{-C}_3\text{H}_7$) wurde in Pyridin gelöst und die Lösung über festem, mit Hydrazinhydrat aktiviertem Natriumazid als Bodenkörper 12 Stunden bei 70° gerührt (Versuch 6). Dann wurde der Salzzrückstand von der Lösung filtriert und der Chloridgehalt des Salzes überprüft; es ergab sich 98.3proz. Umsatz nach der Gleichung



Die Lösung wurde durch Vakuumdestillation von Pyridin befreit. Das zurückbleibende Öl wurde am HV zweimal destilliert; beim zweitenmal ging die Hauptmenge zwischen 89° und 92° über. Quantitative Analyse, Molgewichtsmessung und IR-Spektrum bestätigten, daß es sich um die Verbindung Di-n-propylborazid-Pyridin handelte.

1.32 Eigenschaften von Dipropylborazid-Pyridin $\text{Pr}_2\text{BN}_3\cdot\text{Py}$

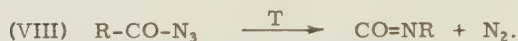
Das farblose Öl war in abgeschmolzenen Ampullen unter Stickstoff gut lagerfähig. An der Luft ging es nach einigen Stunden in einen gelbbraunen Brei über. Das IR-Spektrum zeigte wohlausgebildete Banden, die die Anwesenheit von Alkylgruppen, einer Azidgruppe und eines aromatischen Kerns bewiesen.

2. Umlagerung der Borazide R_2NBN_3

Man kann sich vorstellen, daß Borazide R_2BN_3 beim Erhitzen Stickstoff abspalten und zwar nach dem folgenden Schema:

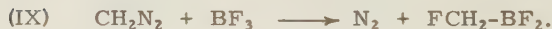


Die Reaktion (VI) weist Analogien auf zum Curtius-Abbau von Carbonsäureaziden $R-CO-N_3$, wie er etwa in siedendem Benzol durchgeführt werden kann:

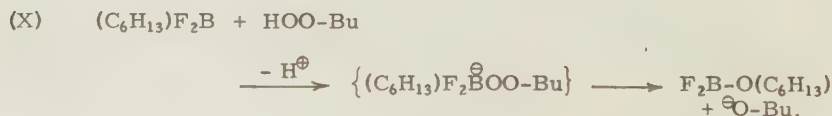


Nur darf man vermuten, daß die Borimide $RB=NR$ unbeständig sind und sich rasch zu Borazolen trimerisieren, während die Isocyan-säureester $CO=NR$ in der Regel beständiger sind als ihre Trimeren, die Isocyanursäureester $(-CO-NR-)_3$.

Reaktion (VI) stellt eine anionide Umlagerung dar. Anionide Umlagerungen am Bor sind bekannt für Sauerstoff- und Kohlenstoffatome als Akzeptoren der wandernden Gruppe. So erhält man aus Diazomethan und Bortrifluorid unter Fluoridwanderung das Fluor-methylbordifluorid FCH_2-BF_2 (10):



Aus Hexylbordifluorid und Butylhydroperoxid (11) erhält man unter Wanderung des Hexylrests eine Reaktion nach der Gleichung



2.1 Umlagerung von Diphenylborazid-Pyridin $\text{Ph}_2\text{BN}_3\cdot\text{Py}$

2.11 Lösungsmittelfreie Thermolyse

Eine nur unter dem eigenen Dampfdruck stehende Probe von Diphenylborazid-Pyridin $\text{Ph}_2\text{BN}_3\cdot\text{Py}$ wurde im Bombenrohr 2 Stunden auf 200° erhitzt (Versuch 7). Es trat eine Reaktion ein, bei der sich 3 Produkte bildeten, nämlich Stickstoff, eine am HV bei Raumtemperatur übergehende Flüssigkeit, die am Geruch und durch IR-Spektrum als reines Pyridin erkannt wurde, und farblose, am HV bei Raumtemperatur nicht sublimierbare Kristalle, die sich durch Umfällung aus Cyclohexan/Benzol reinigen ließen. Analyse, IR-Spektrum und Schmelzpunkt der Kristalle zeigten, daß es sich um die wohlbekannte Verbindung Hexaphenylborazol ($-\text{BPh}-\text{NPh}-$)₃ handelte (12). Es war also eine Reaktion nach Gleichung (VI) und (VII) eingetreten. Von der nach Gleichung (VI) erwarteten Stickstoffmenge hatten sich - berechnet auf eingesetztes $\text{Ph}_2\text{BN}_3\cdot\text{Py}$ - 98.7 % gebildet, es war also fast quantitativer Umsatz eingetreten.

2.12 Elektrophil katalysierte Umlagerung

Der Zerfall aliphatischer und aromatischer Azide kann elektrophil katalysiert werden (13). Als Katalysatoren wurden vor allem H_2SO_4 , HClO_4 und BF_3 erprobt. Der Säureangriff findet dabei am N-Atom 1 des Azidrestes statt.

2.121 Heterogene Katalyse

Wasserfreies Kupfer(I)-chlorid ist ein allenthalben renommierter elektrophiler Katalysator. In Reagenzglasversuchen (Versuch 8) wurde erprobt, bei welcher Temperatur in organischen Lösungen von Diphenylborazid-Pyridin, die mit festem CuCl versetzt waren, bei langsamem Aufheizen eine Stickstoff-Entwicklung einsetzte. Es ergab sich, daß die Stickstoff-Entwicklung in Phthalsäurediäthylester als Lösungsmittel bei 160° , in Siliconöl bei 160° , in n-Butylborsäureester bei 170° , in Dekalin bei 130° begann. Im reinen, Katalysator-freien Lösungsmittel setzte der Zerfall jeweils erst bei 180° merklich ein, außer bei Phthalsäurediäthyl-

ester, das den Zerfall unterhalb 220° inhibierte. CuCl zeigt also einen schwachen katalytischen Effekt, der nur in Dekalin als Lösungsmittel etwas ausgeprägter ist. Dekalin und Phthalsäurediäthylester reagierten - wie ihre Dunkeifärbung während des Erhitzens zeigte - mit den Zerfallsprodukten; dies nimmt nicht wunder, wenn man bedenkt, daß auch die Zerfallsprodukte von Sulfaziden mit Aromaten reagieren und zwar unter Substitution zu N-Sulfaniliden (14).

Kupfer(II)-sulfat katalysierte den Zerfall von $\text{Ph}_2\text{BN}_3\cdot\text{Py}$ in allen genannten Lösungsmitteln nicht.

2. 122 Homogene Katalyse

Eine Lösung von $\text{Ph}_2\text{BN}_3\cdot\text{Py}$ wurde in absolut trockenem Aceton im Bombenrohr in Gegenwart katalytischer Mengen von gelöstem CuCl erhitzt (Versuch 9). Erst bei 180° wurde Stickstoff entwickelt. CuCl übte also in homogener Phase auf den Zerfall von $\text{Ph}_2\text{BN}_3\cdot\text{Py}$ keinen katalytischen Effekt aus.

Einen schwachen katalytischen Effekt zeigte dagegen Chlorwasserstoff (Versuch 10). Eine an HCl gesättigte, benzolische Lösung von $\text{Ph}_2\text{BN}_3\cdot\text{Py}$ wurde in einem Bombenrohr 2 Stunden auf 110° erhitzt; es bildeten sich dabei 4.7 % des nach Gleichung (VI) erwarteten Stickstoffs. Zweistündiges Erhitzen auf $142-143^{\circ}$ lieferte weitere 23.2 % Stickstoff. Zweistündiges Erhitzen auf 155° gab noch 46.3 % Stickstoff.

Der Befund, daß die Stickstoffabspaltung aus Diphenylborazid-Pyridin $\text{Ph}_2\text{BN}_3\cdot\text{Py}$ schlecht elektrophil katalysierbar ist, hat wohl eine Katalysatorvergiftung durch freiwerdendes Pyridin zur Ursache, und zwar scheint CuCl in homogener Phase stärker vergiftet zu werden als in heterogener. Chlorwasserstoff, der im Überschuß angewandt wurde, zeigte noch den besten katalytischen Effekt, da die Pyridin-Hydrochlorid-Bildung nicht die gesamte Katalysatormenge aufzehrte.

2.13 Photolytische Umlagerung

Ein Zerfall von Diphenylborazid-Pyridin im ultravioletten Licht ist zu erwarten, wenn man das Gelingen der Carbazol-Synthese durch UV-Bestrahlung von o-Azidobiphenyl bedenkt (15).

Festes, in ein Quarzrohr eingeschmolzenes $\text{Ph}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$ wurde bei Raumtemperatur 52 Stunden lang mit UV-Licht bestrahlt (Versuch 11). Es entwickelte sich kein Stickstoff; der Stickstoffgehalt der Substanz war vor und nach der Bestrahlung der gleiche.

40stündiges Bestrahlen einer in ein Quarzrohr eingesperreten, benzolischen Lösung von $\text{Ph}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$ mit UV-Licht lieferte ebenfalls keinen Stickstoff (Versuch 12).

Ultraviolettes Licht bewirkt also keine Zersetzung von Diphenylborazid-Pyridin.

2.2 Umlagerung von Dipropylborazid-Pyridin $\text{Pr}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$

Dipropylborazid-Pyridin $\text{Pr}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$ wurde in einem Bombenrohr unter eigenem Dampfdruck 3 Stunden auf 200° erhitzt (Versuch 13). Es bildeten sich Stickstoff und Pyridin als HV-flüchtige Reaktionsprodukte und ein am HV bei Raumtemperatur nicht übergehendes Öl. Wie die quantitative Bestimmung des Stickstoffs lehrte, hatte sich ein 45,5proz. Umsatz nach Gleichung (VI) vollzogen. Das Öl wurde nicht aufgearbeitet, vielmehr wurde in Erwartung eines vollständigeren Umsatzes beim nächsten Versuch eine höhere Reaktions-temperatur verwendet.

Ein zweistündiges Erhitzen des Öls im Bombenrohr auf 245° hatte - gemessen am entwickelten Stickstoff - 95,5proz. Umsatz nach Gleichung (VI) zur Folge (Versuch 14). Pyridin bildete sich in einer Menge, die 99,1proz. Umsatz nach Gleichung (VI) entsprach. Das Hauptprodukt war ein Öl, das am HV destilliert wurde. Als Hauptprodukt ging zwischen 120° und 140° ein klares Öl von oranger Farbe über.

Das IR-Spektrum des Öls zeigte bei 1420 cm^{-1} die für Borazole charakteristische, intensive, breite B-N-Valenzschwingung.

Ausgeprägt waren auch die von der Propylgruppe zu fordernden C-H-Valenzbanden der CH_2 - und der CH_3 -Gruppe. Der Annahme, daß das Öl entsprechend den Gleichungen (VI) und (VII) ein Hexapropylborazol ($-\text{BPr}-\text{NPr}-$), darstellte, widersprach das Vorliegen sehr schwacher, aber deutlich ausgeprägter N-H- und B-H-Valenzbanden bei 3440 cm^{-1} und 2510 cm^{-1} . Offenbar waren einige Propylreste des erwarteten Hexapropylborazols durch H ersetzt. Die quantitative Stickstoffbestimmung lehrte, daß die Zusammensetzung des Borazols etwa der Formel $\text{B}_3\text{N}_3\text{HPr}_5$ genügte; diese Zusammensetzung bestätigte auch die Molgewichtsbestimmung. In welchem Verhältnis allerdings die H-Atome an Bor und Stickstoff gebunden sind - hierüber könnte etwa die quantitative IR-Analyse Auskunft geben -, wurde nicht untersucht.

Neben der Reaktion nach den Gleichungen (VI) und (VII) hatte also eine Abspaltung von Propen C_3H_6 stattgefunden. Das abgespaltene Propen mußte bei der Aufarbeitung des Bombenrohr-Produkts in die Pyridin-Fraktion gelangt sein, da mehr Pyridin gefunden wurde als dem Stickstoffumsatz entsprach. Eine thermische Alkenabspaltung aus der Boralkyl-Bindung ist bei Bortrialkylen bekannt, wo sie schon unterhalb 100° einsetzt (16). Auch bei Borstickstoffverbindungen ist eine Alkenabspaltung möglich; z. B. spaltet Di-n-propylbordinomethylamid Pr_2BNMe_2 bei 280° Propen ab (17).

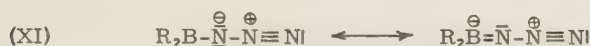
Die im IR-Spektrum gefundene N-H-Bindung kann nur durch Hydridwanderung im Zuge der Umlagerung (VI) entstanden sein, da eine Temperatur von 245° zur Alkenabspaltung aus N-Alkyl-Bindungen nicht ausreicht. Hydridwanderungen sind durchaus möglich; sie wurden bei der Pinakolinumlagerung beobachtet, z. B. bei der Pinakolinumlagerung von Triphenyläthylenglycol (18).

Die Herkunft der B-H-Bindungen ist unbestimmt. Sie können von einer Propenabspaltung aus Hexapropylborazol herrühren, es könnte aber auch nach der Propenabspaltung aus Dipropylborazid im Rahmen einer Konkurrenz um den α -Stickstoff der verbliebene Propylrest den durch die Propenabspaltung entstandenen Hydridrest in der Wanderungsgeschwindigkeit ausgestochen haben. Eine theoretische Voraussage über die Wanderungsverhältnisse von Hydrid- und Propyl-Anion ist nicht möglich.

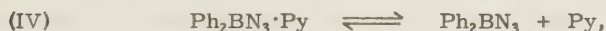
3. Chemismus der Borazid-Umlagerung

3.1 Das vorgelagerte Gleichgewicht

Beim thermischen Zerfall von Borazid-Pyridin-Komplexen $R_2BN_3 \cdot Py$ erhebt sich die Frage, ob die Pyridin-Base das Boratom vor oder nach der Stickstoff-Abspaltung verläßt. Man könnte zunächst glauben, daß das Pyridin-freie Azid wegen einer Resonanzstabilisierung der Form



weniger leicht Stickstoff abspalte als das Pyridinaddukt. Bedenkt man aber, daß die Schmelzversuche von Diphenylborazid-Pyridin das Gleichgewicht (IV) belegen



das bei hoher Temperatur nach rechts verschoben ist, so folgt, daß Basenzusatz den Azidzerfall fördern müßte, falls das freie Azid tatsächlich beständiger wäre als sein Pyridinaddukt. Tatsächlich zeigte jedoch ein Reagenzglasversuch, daß $Ph_2BN_3 \cdot Py$ in Chinolin bis 235° , dem Siedepunkt von Chinolin, keinen Stickstoff entwickelt, daß Chinolin also den Zerfall inhibiert. Derselbe Befund erhellt auch aus dem in einem späteren Abschnitt beschriebenen Zerfall von $Ph_2BN_3 \cdot Py$ in Dimethylamin.

Daß eine Resonanz der Form (XI) die Bereitschaft der Azidgruppe zur Stickstoffabspaltung nicht verringert, zeigt auch ein Vergleich der Zerfallstemperaturen der zu einer zu (XI) analogen Mesomerie befähigten Carbonsäureazide $R-CO-N_3$ ("Curtius-Säureabbau"), die sich schon in siedendem Benzol zersetzen, mit den nicht zu einer analogen Mesomerie befähigten Triphenylmethylaziden Ph_3C-N_3 , die erst zwischen 170° und 200° Stickstoff entwickeln (1).

Aus der Inhibitionswirkung von Basen geht hervor, daß das Gleichgewicht (IV) der Stickstoffabspaltung von $Ph_2BN_3 \cdot Py$ vorausgeht.

3.2 Kinetik der Stickstoff-Abspaltung

Die Reaktion



sollte nach 1. Ordnung verlaufen. Für die Reaktionsgeschwindigkeit (RG) gilt:

$$(XIII) \quad \text{RG} = -d[\text{Ph}_2\text{BN}_3]/dt = k_1[\text{Ph}_2\text{BN}_3]$$

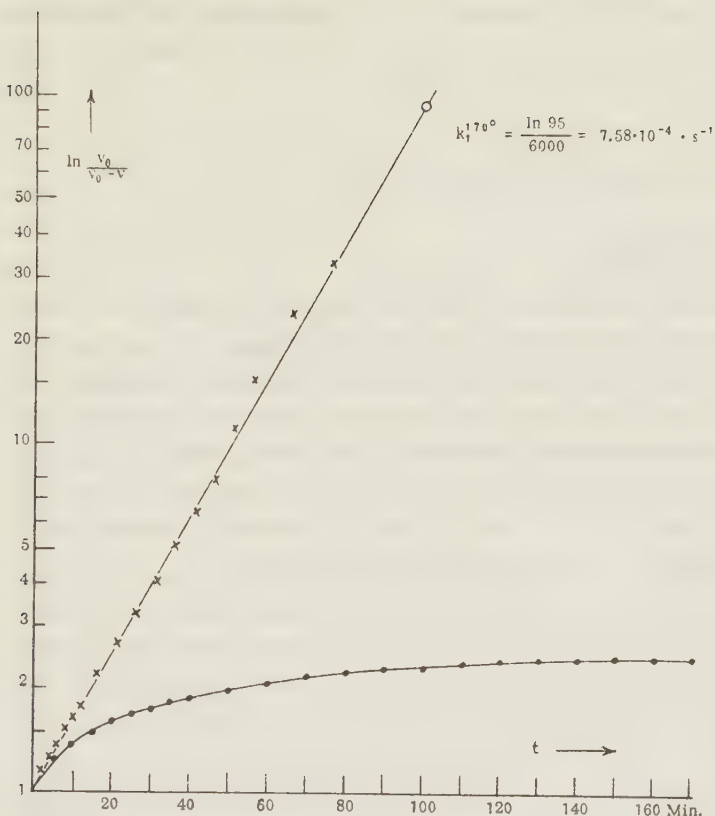
mit der zwischen $t=0$ und t integrierten Form

$$(XIV) \quad \ln \frac{V_0}{V_0 - V} = k_1 t$$

wo das Gesamtvolumen V_0 des entwickelten Stickstoffs für die Anfangskonzentration an Ph_2BN_3 und $(V_0 - V)$ für die jeweilige Konzentration von Ph_2BN_3 steht. Um die Ordnung von Reaktion (XII) zu überprüfen und einen Begriff von deren Geschwindigkeit zu erhalten, wurde die Stickstoffentwicklung der Reaktion (XII) in Abhängigkeit von der Zeit volumetrisch verfolgt (Versuch 15). In Naphthalin als Lösungsmittel ergaben sich bei 170° Werte, die in der oberen der beiden nebenstehenden Kurven gezeichnet sind.

Man ersieht aus der Linearität der Kurve die 1. Ordnung der Reaktion (XII). $k_1^{170^\circ}$ ergibt sich zu $7,58 \cdot 10^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$; die Halbwertszeit bei 170° beträgt hiernach 15,2 min.

Eine ganz andere Kurve muß man erhalten, wenn man die Stickstoffentwicklung beim Erhitzen von $\text{Ph}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$ mißt. Hier muß die $\text{Ph}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$ -Konzentration noch das Gleichgewicht (IV) erfüllen, d.h. die RG dieser Stickstoffabspaltung hängt noch von der Gleichgewichtskonstanten von (IV) und von der Basenkonzentration ab. Die Berechnung der RG solcher Reaktionen führt, selbst wenn man annimmt, daß die RG-Konstanten für Hin- und Rückreaktion von Gleichgewicht (IV) groß gegen die RG-Konstante von Reaktion (XII) sind zu umständlichen Funktionen, die experimentell schwer überprüfbar sind. Qualitativ kann man erwarten, daß - unter isothermen Bedingungen - mit fortlaufender Erhöhung der Basenkonzen-



tration das Gleichgewicht (IV) immer mehr die Stickstoffentwicklung diktiert, so daß diese nach einer bestimmten Reaktionszeit, ohne daß alles Azid verbraucht wäre, fast zum Erliegen kommt; man könnte von einem autokatalytischen Verzögerungseffekt sprechen. Der Teil der Gesamtmenge an absaltbarem Stickstoff, der entwickelt wird, hängt hauptsächlich von der Temperatur ab, während die Zeit nur zu Beginn der Reaktion eine Rolle spielt.

Diese Voraussagen wurden durch die Bestimmung des zeitlichen Verlaufs der Stickstoffabsaltung aus $\text{Ph}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$ in Naphthalin bei 170° bestätigt (Versuch 16). Es ergaben sich Werte, die zum Vergleich mit den Werten des Basen-freien Diphenylborazid-Zerfalls in der $\ln V_0/(V_0 - V)$ -Form in das oben gezeichnete Koordinaten-

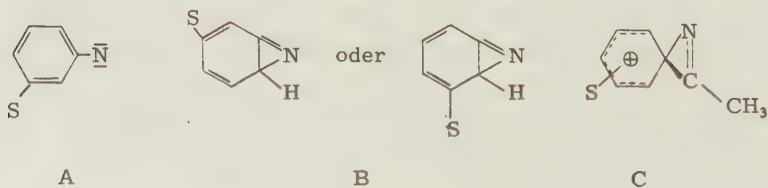
system eingetragen wurden (untere, nicht-lineare Kurve). Man sieht deutlich die Zunahme der Baseneinwirkung; die Kurve nähert sich nahezu asymptotisch einem Ordinatenwert, dessen zugehöriger V-Wert von V_0 noch weit entfernt ist.

3.3 Die Bor-Azen-Zwischenstufe R_2BN

3.31 Vorbemerkung

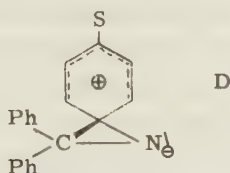
Über den Zerfall von organischen Aziden liegen eine Reihe mechanistischer Untersuchungen vor. Die Stickstoffentwicklung ist in allen Fällen der RG-bestimmende Teilschritt und verläuft nach 1. Ordnung. Bei homogener Säurekatalyse ist die RG noch der Säurekonzentration proportional (19). Die Konstitution des Übergangszustandes bzw. die Konstitution der nach Durchlaufen des Übergangszustandes entstehenden Zwischenstufe ist nicht einheitlich und wurde noch nicht in allen Fällen geklärt.

Für den zu 2-Anilino-7-H-azepin führenden Zerfall von Arylaziden in Anilin (20) wurde aus dem mangelnden Einfluß der Meta-Substitution auf die RG geschlossen, daß freies Azen A als Zwischenstufe vorliegt und nicht die Mesomerie-stabilisierte Azirin-Zwischenstufe B, die ursprünglich in Analogie zur gesicherten Phenonium-Zwischenstufe C bei der Beckmann-Umlagerung von Acetophenonoximen formuliert worden war. Das energiereiche, wenig selektive A reagiert dann schnell weiter.



Bei den in der Triphenylmethylazid-Reihe bei 170-200° stattfindenden, zu Phenylanilen führenden Umlagerungen wurde aus der Lösungsmittelabhängigkeit der RG und aus dem Versagen der Hammett-Gleichung bei Para-Substitution eine Phenonium-

Zwischenstufe D gefolgt, die aus einem Übergangszustand mit Beteiligung der wandernden Gruppe entstanden sein soll:



Beim thermischen Zerfall von Sulfaziden wurde die Azen-Zwischenstufe in Ausbeuten abgefangen, die eine Nachbargruppenbeteiligung am Übergangszustand unwahrscheinlich machen, und zwar vermögen die Sulf-Azene Aromaten elektrophil zu substituieren unter Bildung von N-Sulfaniliden (14). In der Benzolsulfonazidreihe hat dabei die Substitution am Benzolkern - ähnlich wie beim Phenylazid-Zerfall - keinen Einfluß auf die RG (21).

Ein Abfangen der Azen-Zwischenstufe mit Basen ist ebenfalls bekannt: aus Phenylazid und Triphenylphosphin entsteht Triphenylphosphorphenylimid (22).

Für den Übergangszustand beim Borazidzerfall läßt sich aus dem bisherigen experimentellen Material keine Aussage ableiten. Es wurde zwar festgestellt, daß der Phenylrest eine höhere Umlagerungstendenz aufweist als der Propylrest ($\text{Ph}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$ gab bei 200° nach 3 Stunden 98.7 %, $\text{Pr}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$ nur 45.3 % des gesamten Stickstoffs), und man könnte daraus auf eine Beteiligung der wandernden Gruppe am Übergangszustand schließen; aber die verschiedene Wanderungstendenz folgt auch aus dem im letzten Kapitel geschilderten Einfluß des vorgelagerten Gleichgewichts auf die RG, da Dipropylborazid wegen des negativen induktiven Effekts und der Hyperkonjugation der Propylgruppen basischer ist als Diphenylborazid. Eine Entscheidung, ob bei der Borazid-Umlagerung ein 2-Stufen-Chemismus mit Azen-Zwischenstufe oder ein Synchronprozeß vorliegt, läßt sich also bislang nicht treffen.

3.32 Nachweis der Azen-Zwischenstufe

Es wäre naheliegend, den Einfluß von Phenylsubstituenten auf die RG des Zerfalls von Diphenylboraziden zu messen oder Analysen der Produkte des thermischen Zerfalls verschieden arylierter Borazide des Typs $\text{Ar}_1\text{Ar}_2\text{BN}_3$ anzufertigen, um die Beteiligung von Phenonium-Zwischenstufen am Übergangszustand der Reaktion zu ermitteln. Die Darstellung der hierzu nötigen Ausgangsstoffe stellt aber ein präparatives Problem dar, dessen Bewältigung beim gegenwärtigen Stand der Borchemie unabsehbar langfristige Untersuchungen voraussetzte.

Das Auftreten von freiem Azen kann auch dadurch bewiesen werden, daß man ein mit dem intramolekular wandernden Alkylrest konkurrierendes nucleophiles Agens anbietet, dessen Addition an den Azen-Stickstoff die Bildung stabiler, isolierbarer Endprodukte folgt. Z. B. besteht die Möglichkeit, daß man bei Verwendung von sekundärem Amin als nucleophilem Agens eine Reaktion nach der folgenden Gleichung erhält:



Um eine Reaktion nach Gleichung (XV) zu realisieren, wurde Diphenylborazid-Pyridin $\text{Ph}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$ in einem großen Überschuß von Dimethylamin NHMe_2 gelöst und im Rohr 6 Stunden auf $240-260^\circ$ erhitzt; dabei wurden 96,3 % des erwarteten Stickstoffs entbunden (Versuch 17C). Vorversuche hatten ergeben, daß bei 12stündigem Erhitzen auf 200° nur 51,5 % und bei 2stündigem Erhitzen auf 220° nur 48,0 % der erwarteten Stickstoffmenge gebildet wurden (Versuche 17A und 17B). Die in diesen Versuchen sich dokumentierende Zerfallshemmung durch Basen ist eine Bestätigung dafür, daß das Gleichgewicht (IV) - wie im Kapitel 3.1 berichtet - der Stickstoff-Abspaltung vorgelagert ist. Aus der beim Erhitzen entstandenen dunklen, zähen Masse wurde nach der Entfernung von überschüssigem Dimethylamin am HV ein Öl abdestilliert, das bei nachfolgender, zweifacher HV-Destillation bei $80-85^\circ$ überging. C- und H-Bestimmung sowie die acidimetrische Titration lehrten, daß es sich bei diesem Öl um die

Verbindung Diphenylbor-2,2-dimethylhydrazid $\text{Ph}_2\text{B-NH-NMe}_2$ (XV) handelte. Das IR-Spektrum zeigte ähnliche Banden wie das Vergleichsspektrum einer Probe von Diphenylbor-2,2-dimethylhydrazid, das aus Diphenylborchlorid Ph_2BCl und 1,1-Dimethylhydrazin $\text{H}_2\text{N-NMe}_2$ bereitet worden war. Die Ausbeute an reinem Öl betrug bei den Versuchen 17A, B und C stets weniger als 5 %, berechnet auf eingesetztes Azid.

Die Isolierung des Borhydrazids bedeutet zweifellos einen Beweis für das Auftreten der freien Bor-Azen-Zwischenstufe. Da es nicht unternommen wurde, die Konstitution der bei der HV-Destillation des Versuchs 17 zurückbleibenden dunklen Masse aufzuklären, die sowohl das Produkt einer thermischen Zersetzung von Borhydrazid als auch das Produkt einer zweiten, eventuell nicht über die freie Azen-Zwischenstufe verlaufende Reaktion sein kann, ist auch kein Schluß möglich, ob der Zerfall jeder Azidmolekel stets die Bildung einer Azen-Zwischenstufe zur Folge hat oder ob bis zu einem gewissen Grade auch Übergangszustände mit antizipierter N-Alkyl-Bindung im Spiele sind; mit anderen Worten: eine Beteiligung des Synchron-Chemismus bei der Borazid-Umlagerung neben dem bewiesenen 2-Stufen-Chemismus ist nicht ausgeschlossen. (Der Experimentator möchte seine nur gefühlsmäßig zu begründende Ansicht dartun, daß es sich vorwiegend um einen 2-Stufen-Prozeß handelt.)

3.4 Die Bor-Imid-Zwischenstufe RBNR

3.41 Vorbemerkung

Das primäre Umlagerungsprodukt der Borazid-Umlagerung sollte das Borimid RB=NR sein und wegen einer Mesomeriestabilisierung der Form



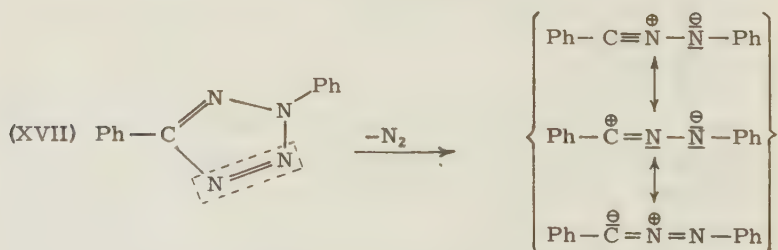
den Charakter einer Zwischenstufe besitzen. Die Trimerisierung von RB=NR zum Borazol $(-\text{RB-NR}-)_3$ sollte schnell erfolgen, da

man Borimiden, die zu isolieren bisher stets mißlungen ist (23) (24) (25), eine hohe Reaktivität zuschreiben darf. Es ist in der ganzen Chemie kein Fall bekannt, wo ein Halbmetall wie das Bor oder gar ein Metall eine nicht-koordinative, "echte" Doppelbindung in einer bei Raumtemperatur isolierbaren Verbindung eingeht.

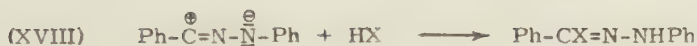
Borimide $RB=NR$ wurden als Zwischenstufen der Borazol-Synthese mittels H_2 -Abspaltung aus Boran-Ammoniak und Boramiden postuliert, aber nicht nachgewiesen; ein sehr wohl denkbarer intermolekularer Ablauf dieser Reaktion wurde nicht diskutiert (26).

3. 42 Nachweis der Imid-Zwischenstufe

Den schlagkräftigsten Beweis für die als primäres Umlagerungsprodukt postulierte Borimid-Zwischenstufe würde deren Abfassung vor der Trimerisierung durch geeignete Agenzien darstellen. Borimide sollten als Dienophile taugen und zwar weniger bei der 1,3-Dien-Synthese als bei der 1,3-dipolaren Addition. Die Auswahl an geeigneten 1,3-dipolaren Agenzien - Eignung bedeutet hierbei Existenz bei der Reaktionstemperatur 200° - ist beschränkt, da die meisten 1,3-Systeme thermisch nicht stark beansprucht werden können. Ein bei $150-160^{\circ}$ erst entstehendes 1,3-dipolares Agens ist das Diphenylnitrilimin, das man als sehr reaktionsfähige, nicht isolierbare Zwischenstufe beim thermischen Zerfall von 2,5-Diphenylnitrilimid erhält (27):



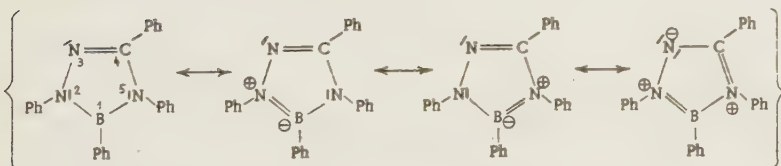
Polare Agenzien HX werden an Diphenylnitrilimin nach der Gleichung



addiert.

Zur Erprobung der Fähigkeit von Diphenylnitrilimin, die Borimid-Zwischenstufe zu addieren, wurden Diphenylborazid-Pyridin und 2.5-Diphenyltetrazol - das Azid im geringen Überschuß - im Rohr 2 Stunden auf 210° erhitzt (Versuch 18). Auf Lösungsmittel wurde verzichtet, da sich die beiden Komponenten bei der Reaktionstemperatur ineinander lösen. Es bildeten sich 81% der nach den Gleichungen (VI) und (XVII) erwarteten Stickstoffmenge. Aus dem entstandenen Harz wurden - nach Chromatographie der benzolischen Lösung des Harzes in einer mit neutralem Al₂O₃ gefüllten Säule - weiße, aus Benzol/Cyclohexan umfällbare Kristalle vom scharfen Schmelzpunkt 195-196° isoliert. Die Kristalle enthielten die Elemente B, N, C und H; eine Totalanalyse sowie eine Molgewichts-Bestimmung lehrten, daß es sich um eine Verbindung BN₃C₂₅H₂₀ handelte, die - bezogen auf eingesetztes Tetrazol - in einer Ausbeute von 5% erhalten worden war.

Das IR-Spektrum zeigte scharfe Banden, die sich als für die Phenylgruppe und die B-N-Bindung charakteristische Schwingungen deuten lassen. Bildungsweg, Analyse und IR-Spektrum zeigten, daß die Substanz - wie erwartet - nach der Gleichung

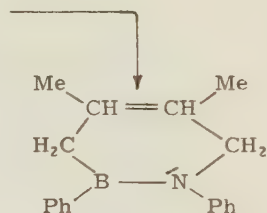


(XIX)

entstanden war. Der Name der neuen Verbindung lautet: 1.2.4.5-Tetraphenyl-1-bora-2.3.5-triaza-cyclopenten-(3). Da die Atome des Fünfrings über 8 π -Elektronen verfügen, von denen 6 zu

cyclischer Resonanz befähigt sind, kann man die Verbindung zu Recht als aromatisches System bezeichnen. Ihre Entstehungsweise stellt einen Beweis für das Auftreten von Phenylborphenylimid PhB=NPh als Zwischenstufe der Diphenylborazid-Umlagerung dar.

Für die Erzielung einer 1.4-Addition der Borimid-Zwischenstufe an 1.3-Diene bestehen geringere Chancen als für polare 1.3-Additionen, da es sich bei Borimid um ein recht polares Dienophil handelt. Dennoch wurde versucht, definierte Produkte aus der zweistündigen Umsetzung von 2.3-Dimethylbutadien und Diphenylborazid-Pyridin bei 200° nach der Gleichung

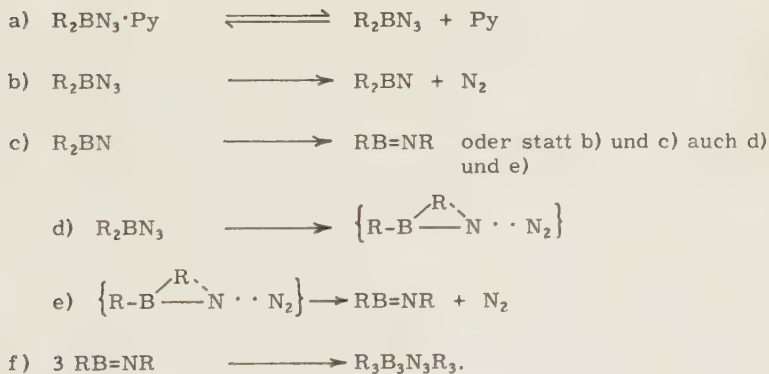


zu erhalten (Versuch 19). Zwar entwickelten sich 84 % des zu erwartenden Stickstoffs. Aus dem im Bombenrohr zurückbleibenden Teer ließen sich jedoch keine flüchtigen oder kristallisierbaren Stoffe isolieren. Gleichung (XX) ließ sich also nicht zum Beweis der Borimid-Zwischenstufe nutzen.

4. Zusammenfassung der Ergebnisse

Diphenylborazid Ph_2BN_3 wurde aus Diphenylborchlorid Ph_2BCl und Lithiumazid LiN_3 in THF dargestellt. Die Darstellung von Diphenylborazid-Pyridin $\text{Ph}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$ und Dipropylborazid-Pyridin $\text{Pr}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$ gelang durch Umsetzung von Diphenylborchlorid Ph_2BCl bzw. Dipropylborchlorid Pr_2BCl mit Natriumazid NaN_3 in Pyridin.

Diphenylborazid-Pyridin $\text{Ph}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$ und Dipropylborazid-Pyridin $\text{Pr}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$ spalten beim Erhitzen auf 200° bzw. 245° Pyridin und Stickstoff ab, und es tritt eine anionoide Wanderung eines Phenyl- bzw. Propylrestes ein, bei der Propyl-Verbindung zudem noch eine Propen-Abspaltung. Als Umlagerungsprodukte wurde Hexaphenylborazol $\text{B}_3\text{N}_3\text{Ph}_2$ bzw. Pentapropylborazol $\text{B}_3\text{N}_3\text{HPr}_5$ isoliert. Der Chemismus der Umlagerung wurde untersucht; folgende Teilschritte treten auf:



Das Gleichgewicht a) wurde durch die Untersuchung der Inhibitorwirkung von Basen auf die Reaktion b) belegt. Das Auftreten des Reaktionsschrittes b) wurde durch Abfangen der Zwischenstufe Ph_2BN mit Dimethylamin NHMe_2 bewiesen, wobei $\text{Ph}_2\text{B-NH-NMe}_2$ isoliert wurde. Es ist nicht ausgeschlossen, daß neben Reaktion b) noch Reaktion d) abläuft. Teilschritt c) - eventuell auch e) - wurde durch Abfassen des Zwischenprodukts PhB=NPh bewiesen; die Einwirkung von Diphenylnitrilimin auf PhB=NPh lieferte nämlich

den erwarteten aromatischen Fünfring 1.2.4.5-Tetraphenyl-1-bora-2.3.5-triaza-cyclopenten-(3). Die gefundenen, stabilen Umlagerungsprodukte $B_3N_3Ph_6$ bzw. $B_3N_3HPr_3$ sichern schließlich den Reaktionsschritt f).

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Versuch 1

Zweck: Darstellung von Diphenylborazid Ph_2BN_3 ,

Reaktionsverlauf

Ein 250 ml-Dreihalskolben, der mit Rückflußkühler, Stickstoffspülung, Tropftrichter und Magnetprüher ausgerüstet war und in dem sich 1.0 g (20.4 mMol) trockenes Lithiumazid befanden, wurde mit 150 ml trockenem THF beschickt. In das THF wurden unter Eiskühlung und unter Rühren 2.6 g (13.0 mMol) Diphenylborchlorid getropft. Das Reaktionsgemisch - es handelte sich um eine Lösung der Reaktionsteilnehmer, die durch aufgeschlämmtes, mit dem LiN_3 als Verunreinigung eingeschlepptes NaN_3 , getrübt war - wurde 12 Stunden bei Raumtemperatur und 12 Stunden unter Rückfluß gerührt, wobei über die Lösung ein sanfter Strom trockenen Stickstoffs geleitet wurde. Ausgefallenes LiCl und das verunreinigende NaCl wurden nun mittels einer mit Stickstoff spülbaren Porzellanfritte von der Lösung filtriert. Das Lösungsmittel THF wurde durch Ziehen am HV von der Lösung abgesaugt, wobei ein Öl-Salz-Gemisch zurückblieb. Dieses wurde der HV-Destillation unterzogen; bei 110° - 140° ging ein schwach gelb gefärbtes Öl über. Bei einer nochmaligen HV-Destillation ging als Hauptmenge ein farbloses Öl zwischen 110° und 125° über. Das Öl verbrannte in der Bunsenflamme mit grüner rußender Flamme, was die Anwesenheit von Bor und aromatischen Resten anzeigt. Mit heißer Natronlauge ging das Öl in Lösung; in der Lösung konnte mit Eisen(III)-Ion Azid nachgewiesen werden. Wie im nächsten Versuch bewiesen wird, handelte es sich bei dem Öl um Diphenylborazid. Die Ausbeute betrug 1.59 g, das sind 59 %, bezogen auf eingesetztes Ph_2BCl . Wie der unscharfe Siedepunkt zeigte, war die Verbindung nicht rein; vermutlich enthielt sie THF als Verunreinigung.

IR-Spektrum

Das IR-Spektrum, das - von einem Kapillarfilm der Substanz zwischen Kochsalz-Fenstern - mit dem Infracord-Gerät der Firma Perkin-Elmer aufgenommen wurde, zeigt folgende charakteristische Schwingungen:

gemessene Wellenzahlen cm ⁻¹		Bedeutung	Vergleichswerte der Lit. (8)
3030	m	CH-Valenzschwingung bei Aromaten	nahe 3030
2130	s	Azid-Valenzschwingung	2110-2160
1610	s	aromat. C=C-Ringschwingung	nahe 1600
1490	Sch	aromat. C=C-Ringschwingung	nahe 1500
695	m	CH-Wagging-Schwingung der C ₆ H ₅ -Gruppe	690-715

(Die ungefähren Intensitätsverhältnisse seien hier und im folgenden durch die Abkürzungen s, m, w wiedergegeben, was stark, mittel, schwach bedeuten soll; Sch sei als Symbol für eine Schulter verwendet.)

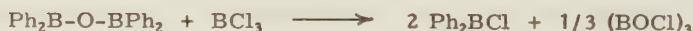
Nicht eindeutig zuordnen ließen sich die Banden bei 3250 w (OH ?), 1240-1430 (breite Absorption) s, 1180 s, 1070 m, 1030 m, 997 m, 925 m, 893 s, 850 w 770 m und 748 cm⁻¹ m.

Ausgangssubstanzen

1) LiN₃ wurde aus NaN₃ und LiCl in wasserfreiem Methanol dargestellt (28). Getrocknet wurde es 12 Stunden in einer Trockenpistole über P₂O₅ bei 90°.

2) Trockenes THF wurde aus handelsüblichem THF durch Kochen über FeSO₄ und Ätzkalium und anschließende Destillation über metallischem Kalium bereitet.

3) Ph₂BCl wurde aus Ph₂B-O-BPh₂ und BCl₃ nach der Gleichung



dargestellt. In einen 250 ml-Kolben wurden 40 g (116 mMol) Ph₂B-O-BPh₂ gebracht und auf -80° gekühlt. In den kalten Kolben wurden 13,7 g (117 mMol) BCl₃ kondensiert. Das Reaktionsgemisch wurde nun ohne Kühlung sich selbst überlassen. Die nach 1 Stunde als Produkt angefallene gallertartige Masse wurde der HV-Destillation unterworfen. Bei 95-115° ging Ph₂BCl als farblose Flüssigkeit über; bei nochmaliger HV-Destillation wurde der Siedepunkt auf 109-110° eingeengt. Das Produkt kristallisierte in der Vorlage in großen Tafeln aus. Die Ausbeute betrug 16 g, das sind 69 %, berechnet auf eingesetztes Tetraphenyldiboroxid. Ph₂B-O-BPh₂ war - wie in der Li-

teratur beschrieben (29) - aus Diphenylbor- β -aminoäthoxid dargestellt worden; BCl_3 war durch Chlorierung von BF_3 mit AlCl_3 erhalten worden (30).

Die Cl-Bestimmung von Ph_2BCl wurde - nach alkalischer Verseifung der Substanz - nach Volhard ausgeführt: 74.4 mg Ph_2BCl forderten 7.45 ml 0.1n AgNO_3 - und 3.85 ml 0.1n NH_4SCN -Lösung; damit war
gefunden: 17.2 % Cl
berechnet: 17.5 % Cl.

Ergebnis: Ph_2BN_3 wurde aus Ph_2BCl und LiN_3 in THF in wenig reiner Form erhalten.

Versuch 2

Zweck: Darstellung von Diphenylborazid-Pyridin $\text{Ph}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$ aus Ph_2BN_3 und Py

Reaktionsverlauf

685.2 mg (3.3 mMol) Ph_2BN_3 wurden in 40 ml trockenem Cyclohexan gelöst und die Lösung tropfenweise mit 261 mg (3.3 mMol) trockenem Pyridin versetzt. Es fielen weiße Kristalle aus, die aus Cyclohexan/Benzol zweimal umgefällt und dann 12 Stunden am HV bei Raumtemperatur getrocknet wurden. Die Ausbeute betrug 790.5 mg, das sind 82 %, berechnet auf ein Produkt $\text{Ph}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$.

Analysen

Die CH-Bestimmung wurde im Mikroanalytischen Laboratorium der Firma A. Schoeller, Kronach, mittels Verbrennung ausgeführt. Bei 4.350 mg Einwage ergaben sich 70 mg CO_2 und 2.160 mg H_2O ; mithin

gefunden: 71.31 % C 5.56 % H

berechnet: 71.35 % C 5.28 % H.

Die Stickstoffbestimmung wurde azotometrisch nach Dumas durchgeführt. 2.796 mg Substanz ergaben bei 25° und 715 Torr Barometerdruck 0.52 cm³ N_2 , daher

gefunden: 19.6 % N

berechnet: 19.55 % N.

Die Boranalyse wurde nach der Verseifung der Substanz in heißer, alkalischer H_2O_2 -Lösung und nach Verkochen des H_2O_2 durch acidimetrische Titration des Mannit-Borsäure-Komplexes bestimmt (Indikator: Bromkresolpurpur). 229,3 mg Einwaage ergaben einen Auslauf an 0,1n NaOH von 7,24 ml; mithin

gefunden: 3,41 % B

berechnet: 3,79 % B.

Molekulargewicht

Das Molekulargewicht wurde in 50 ml Benzol ($K = 5,10$) nach der Methode von Beckmann gemessen.

Einwaage [mg]	36,469	82,803	152,036
Gefrierpunktserniedrigung [grad]	0,016	0,033	0,061
Molekulargewicht	265	291,5	289

Daraus ergibt sich für das mittlere Molekulargewicht

gefunden: 282

berechnet: 286,16 (31).

IR-Spektrum

Das IR-Spektrum von $\text{Ph}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$ wurde mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer, Modell 21, im Kochsalzbereich 2-15 μ aufgenommen, wobei die Substanz zwischen NaCl-Fenstern in Nujol bzw. Hostafon suspendiert war. Es zeigten sich folgende charakteristische Banden:

gemessene Wellenzahlen cm^{-1}		Bedeutung	Vergleichswerte der Lit. (8)
3030	w	CH-Valenzschwingung bei Aromaten	nahe 3030
2110	s	Azid-Valenzschwingung	2110-2160
1620	w	aromat. C=C-Ringschwingung	nahe 1600
1490	w	aromat. C=C-Ringschwingung	nahe 1500
1353	m	BN-Valenzschwingung	1332-1378 (32)
775	m	CH-Wagging-Schwingung der C_6H_5 -Gruppe	730-770
740	s	CH-Wagging-Schwingung der C_6H_5 -Gruppe	730-770
705	s	CH-Wagging-Schwingung der C_6H_5 -Gruppe	690-715

Banden bei 1570 w, 1460 m, 1410 w, 1370 w, 1218 m, 1180 m, 1140 m, 1095 m, 885 m, 872 m und 820 cm^{-1} m liessen sich nicht eindeutig zuordnen.

UV-Spektrum

Das UV-Spektrum wurde mit einem Gerät der Firma Carl Zeiss, Typ PMQ II, aufgenommen. Verwendet wurde eine Lösung von 0.000861 g $\text{Ph}_2\text{BN}_3\cdot\text{Py}$ in 10 ml Methylenchlorid. Es trat ein breites Maximum der Extinktion auf, dessen Scheitelwert bei 4210 cm^{-1} lag.

Ergebnis: Ph_2BN_3 gibt mit Pyridin die wohldefinierte Additionsverbindung $\text{Ph}_2\text{BN}_3\cdot\text{Py}$.

Versuch 3

Zweck: Darstellung von Diphenylborazid-Pyridin $\text{Ph}_2\text{BN}_3\cdot\text{Py}$ auf einem günstigeren Wege als bei Versuch 2.

Reaktionsverlauf

In 130 ml trockenes Pyridin, in welchem 5.5 g (85 mMol) aktiviertes NaN_3 , aufgeschlämmt waren, wurden unter Eiskühlung und magnetischer Rührung 9.47 (47 mMol) Ph_2BCl getropft. Das ganze Reaktionsgefäß - ein 250 ml-Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflußkühler - wurde dabei gut mit trockenem Stickstoff gespült. Trockenes Pyridin war dabei durch Destillation eines Präparats der Firma Merck zunächst über Ätzkalium, dann über LiH bereitet worden; die Aktivierung des Natriumazids war durch Behandeln mit Hydrazinhydrat erreicht worden (4); Ph_2BCl war wie bei Versuch 1 dargestellt worden; zur Trocknung des Stickstoffs war dieser erst durch konz. H_2SO_4 , dann durch ein mit Ätzkalium gefülltes Rohr geleitet worden.

Das Reaktionsgemisch wurde nun 12 Stunden unter Stickstoff bei 70° gerührt. Dann wurde unter Stickstoff filtriert. Der Salzurückstand bestand aus NaCl und NaN_3 ; bei 100proz. Umsatz sollten auf $85 - 47 = 38\text{ mMol NaN}_3$ 47 mMol NaCl treffen; dies ergäbe einen Cl-Gehalt des Rückstandes von 32 %. Zur Cl-Analyse wurde der Rückstand durch Spülen mit trockenem Benzol zunächst vom anhaftenden Pyridin befreit, dann wurde das Benzol durch Ziehen am HV entfernt und der Chloridgehalt des trockenen Salzes

schließlich nach der Methode von Volhard titriert (man braucht stark salpetersaures Milieu, um eine AgN_3 -Ausfällung hintanzuhalten); bei einer Einwaage von 56.2 mg ergab sich ein Auslauf von 9.63 ml 0.1n AgNO_3 - und 4.78 ml 0.1n NH_4SCN -Lösung und damit ein Cl-Gehalt von 30.6 %. Der Umsatz bei der Azidierung betrug demnach 96 %.

Die beim Filtrieren erhaltene Pyridin-Lösung wurde am HV vom Pyridin befreit. Es blieben nicht-flüchtige Kristalle zurück und zwar in einer Menge von 12.35 g, das sind 91.5 % $\text{Ph}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$, berechnet auf eingesetztes Ph_2BCl . Die Kristalle wurden zweimal aus Cyclohexan Benzol umkristallisiert und dann am HV getrocknet. Es wurden 11.0 g reine Kristalle erhalten, d. i. eine Ausbeute von 81.5 % reinem $\text{Ph}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$.

Identifizierung der Kristalle

Die azotometrische N-Analyse nach Dumas ergab bei 4.109 mg Einwaage, 25° und 705 Torr Barometerdruck eine Stickstoffmenge von 0.745 cm^3 , daher

gefunden: 19.2 % N

berechnet: 19.55 % N.

Das IR-Spektrum zeigte die in Bezug auf Lage und Intensität völlig gleichen Banden wie das in Versuch 2 beschriebene Spektrum.

Damit besteht kein Zweifel, daß die Verbindung $\text{Ph}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$ erhalten worden war.

Lagerbeständigkeit

Der Stickstoffgehalt wurde untersucht, nachdem die Kristalle 1/2 Jahr in einem geschlossenen Wägegglas unter Stickstoffatmosphäre gelagert waren. Die azotometrische Analyse nach Dumas ergab bei 3.614 mg Einwaage, 24° und 709 Torr Barometerdruck eine Stickstoffmenge von 0.649 cm^3 ; mithin

gefunden: 19.2 % N

berechnet: 19.55 % N.

Die Verbindung zeigt also - in geschlossenen Gefäßen unter Stickstoff aufbewahrt - eine gute Lagerbeständigkeit.

Reproduzierbarkeit der Darstellung

Das oben angegebene Verfahren wurde mehrmals sowohl mit kleineren Mengen als auch mit größeren durchgeführt. In allen Fällen wurden reine Kristalle in Ausbeuten über 80 % erhalten.

Ergebnis: Aus Ph_2BCl und NaN_3 erhält man in Pyridin als Lösungsmittel in einfach durchführbarer Reaktion und in hoher Ausbeute lagerbeständige Kristalle von $\text{Ph}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$.

Versuch 4

Zweck: Untersuchung, unter welchen Bedingungen Diphenylborazid-Pyridin $\text{Ph}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$ in die Komponenten Ph_2BN_3 und Py spaltbar ist.

Durchführung

Versuch 4A

In einer kleinen Destillierbrücke mit angeschmolzenem Kolben wurden 298 mg $\text{Ph}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$ am HV auf 110° erhitzt. Die Vorlage war durch flüssige Luft gekühlt. Ein Öl destillierte zu den oberen Kolbenteilen und verfestigte sich dort zu Kristallen. An diesem Schicksal hatte schließlich die ganze eingesetzte Substanz teil. Die erhaltenen Kristalle wurden an ihrem im Mikroskop betrachteten Habitus als $\text{Ph}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$ erkannt. In der Vorlage wurde eine Flüssigkeit - weniger als 1 Tropfen - gefunden, die am Geruch als Pyridin identifiziert wurde.

Es hatte sich also $\text{Ph}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$ in Ph_2BN_3 und Py zersetzt, Ph_2BN_3 war hochdestilliert (Siedepunkt am HV $> 110^\circ$) und hatte sich am oberen Teil des Destillierkolbens wieder mit Pyridin vereinigt; nur Spuren von Pyridin waren übergegangen.

Versuch 4B

Bei 90° kann am HV zwar noch kein Ph_2BN_3 übergehen, aber auch das zu untersuchende Zerfallsgleichgewicht von $\text{Ph}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$ liegt - wie auf Grund einer mikroskopischen Untersuchung des Schmelzvorgangs vermutet werden darf - weit auf der Seite der unzerfallenen Verbindung. Daher wurden 178 mg $\text{Ph}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$ 50 Stunden lang am HV auf 90° erhitzt. Es sammelten sich in der Vorlage 23,1 mg Pyridin, d. s. 47 % der erwarteten Menge.

Versuch 4C

In einer kleinen Destillieranlage, die von trockenem, aber nicht Sauerstoff-freiem Stickstoff gespült wurde, wurden 230 mg $\text{Ph}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$ auf 145° erhitzt. Schon bei 120° färbten sich die Kristalle dunkel; wahrscheinlich trat eine oxydative Zersetzung durch Sauerstoff ein, eventuell gingen auch am Pyridin Substitutionsreaktionen vonstatten. Jedenfalls sammelten sich in der Vorlage nur Spuren von Pyridin, am Geruch erkennbar.

Ergebnis: Der Versuch gab einen qualitativen Überblick über die Lage des Zerfallsgleichgewichts von $\text{Ph}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$ in Ph_2BN_3 und Py. Unterhalb 100° liegt dieses Gleichgewicht weitgehend auf der Seite der unzersetzten Additionsverbindung.

Versuch 5

Zweck: Messung des Dipolmoments von Diphenylborazid-Pyridin $\text{Ph}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$

Durchführung

Die Messung des Dipolmoments μ wurde mit einem Dipolmeter des Typs DMO1 der Wissenschaftlich-Technischen Werkstätten, Weilheim/Obb. und mit einem Abbé-Refraktometer bei 25° in benzolischer Lösung vorgenommen. (1 Skalenteil am Dipolmeter entsprach einem 4ϵ -Wert von $7,85 \cdot 10^{-4}$.) Zur Auswertung wurde die Methode von Guggenheim und Smith (33) herangezogen. Danach berechnet sich μ nach der Gleichung

$$(XXI) \quad \mu^2 = \frac{27 \text{ kT}}{4 \pi N_L} \frac{1}{d_1(\epsilon_1 + 2)} M_2 \left[\frac{m_{12}}{m_2} (\epsilon_{12} - \epsilon_1) - \frac{m_{12}}{m_2} (n_{12}^2 - n_1^2) \right]$$

Hier bedeutet

Index 1 $\hat{=}$ Lösungsmittel Benzol

Index 2 $\hat{=}$ gelöste Substanz

Index 12 $\hat{=}$ Lösung

m = Masse

ϵ = Dielektrizitätskonstante

n = Brechzahl

$k = 1,381 \cdot 10^{-16} \text{ erg} \cdot \text{grad}^{-1}$

$N_L = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ Mol}^{-1}$

$T = 298,15^\circ \text{K}$

$\epsilon_1 = 2,274^{25}$

$M_2 = 286,16 \text{ g} \cdot \text{Mol}^{-1}$

$d_1 = 0,87360^{25} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

Damit wird

$$(XXII) \quad \mu = 1.623 \sqrt{x} \quad [D],$$

wo x das bei Gleichung (XXI) in eckigen Klammern Stehende, also die Meßgrößen, bedeutet. Gemessen wurde:

	m_1 [g]	m_2 [mg]	ϵ_{12} [Skt]	n_1	n_{12}
1. Messung:	8.74905	93.1	221.4	1.4966	1.4975
2. Messung	8.78925	47.50	104.8	1.4966	1.4971
3. Messung	8.67650	43.20	101.9	1.4966	1.4971

Daraus ergibt sich für die 3 Messungen

$$\left. \begin{array}{l} x_1 = 15.767 \\ x_2 = 14.9455 \\ x_3 = 16.233 \end{array} \right\} \quad \bar{x} = 15.6485. \text{ Es folgt } \mu = 6.42 D.$$

Der Fehler von μ beträgt $\Delta\mu = \frac{d\mu}{dx} \Delta x = \frac{1}{2} \cdot 1.623 \cdot \bar{x}^{-1/2} \Delta x$, wo Δx ,

der absolute Meßfehler von x , sich nach der Methode der kleinsten Quadrate (34) zu $\Delta x = 0.63$ berechnet. Damit wird

$$\mu = 6.42 \pm 0.13 D.$$

Ergebnis: Das Dipolmoment von $\text{Ph}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$ beträgt $6.42 \pm 0.13 D$.

Versuch 6

Zweck: Darstellung von Dipropylborazid-Pyridin $n\text{-Pr}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$

Reaktionsverlauf

In 110 ml trockenes Pyridin, in welchem 4.28 g (66 mMol) mit Hydrazinhydrat aktiviertes NaN_3 aufgeschlämmt waren, wurden unter Eiskühlung und magnetischer Rührung 4.55 g (34.5 mMol) $n\text{-Pr}_2\text{BCl}$ getropft; das Reaktionsgefäß, ein 250 ml-Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflußkühler, wurde dabei gut mit trockenem Stickstoff gespült. $n\text{-Pr}_2\text{BCl}$ war durch Konproportionierung stöchiometrischer Mengen von $n\text{-Pr}_3\text{B}$ und BCl_3 in einem Verfahren dargestellt worden, das dem in der Literatur für $n\text{-Bu}_2\text{BCl}$ angegebenen (35) völlig gleich; $n\text{-Pr}_2\text{BCl}$ ging in einer Stickstoffatmosphäre von Barometerdruck bei $124\text{--}126^\circ$, d. i. der Siedepunkt der reinen Verbindung (36), über.

Das Reaktionsgemisch wurde 12 Stunden unter stetem Stickstoffstrom bei 70° gerührt. Dann wurde unter Stickstoff filtriert. Der Salzzrückstand bestand aus NaCl und NaN₃; bei 100proz. Umsatz sollten auf 66 - 34,5 = 31,5 mMol NaN₃, 34,5 mMol NaCl treffen; dies ergäbe einen Cl-Gehalt des Rückstandes von 30,1 %. Gefunden wurde bei einer Cl-Analyse des durch Behandeln mit trockenem Benzol von Pyridin befreiten und am HV Benzol-frei gemachten Salzzrückstandes nach der Methode von Volhard bei einer Einwaage von 140,0 mg und einem Auslauf von 19,30 ml 0,1n AgNO₃- und 8,65 ml 0,1n NH₄SCN-Lösung ein Chloridgehalt von 29,6 %. Der Umsatz der Azidierung betrug demnach 98 %.

Die beim Filtrieren erhaltene Pyridin-Lösung wurde am HV vom Pyridin befreit. Es blieb eine Flüssigkeit zurück, die am HV destilliert wurde. Die zwischen 80° und 95° erhaltene Fraktion wurde erneut destilliert; die Hauptmenge ging bei 89-92° über. Diese Fraktion wurde in einer Ausbeute von 4,45 g gewonnen, d. s., bezogen auf eingesetztes n-Pr₂BCl, 59 %, falls es sich bei dem Öl um die Verbindung n-Pr₂BN₃·Py handelte. Das Öl wurde in kleinen, abgeschmolzenen Glasampullen aufbewahrt.

Analysen des Öls

Die azotometrische Stickstoffanalyse nach Dumas ergab bei 5,063 mg Einwaage, 25° und 710 Torr Barometerdruck eine Stickstoffmenge von 1,193 cm³; mithin

gefunden: 25,2 % N

berechnet: (für Pr₂BN₃·Py): 25,69 %.

Die Borbestimmung wurde nach der Verseifung der Substanz in heißer, alkalischer H₂O₂-Lösung und nach Verkochen des H₂O₂ durch acidimetrische Titration des Mannit-Borsäure-Komplexes ausgeführt (Indikator: Bromkresolpurpur). 237,3 mg Einwaage ergaben 9,40 ml Auslauf an 0,1n NaOH; daher

gefunden: 4,29 % B

berechnet (für Pr₂BN₃·Py): 4,96 % B.

Die Analysen zeigen mit hinreichender Sicherheit, daß es sich bei dem Öl um die Verbindung Di-n-propylborazid-Pyridin handelte.

Molekulargewicht

Das Molekulargewicht wurde kryoskopisch in 25 ml Cyclohexan (Firma Merck, Reinheitsgrad: "zur Chromatographie", an Natriumdraht getrocknet) ($K = 20,2$) nach der Methode von Beckmann gemessen.

Einwaage [mg]:	64,2	118,6
Gefrierpunktserniedrigung [grad]:	0,336	0,595
Molekulargewicht:	198,5	207

hieraus gefunden $\bar{M} = 203$

berechnet: 218,12.

IR-Spektrum

Das IR-Spektrum von $n\text{-Pr}_2\text{BN}_3\cdot\text{Py}$ wurde mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer Modell 21 im Kochsalzbereich aufgenommen. Die Substanz befand sich dabei in flüssiger Phase, Dicke 0,01 mm, zwischen NaCl-Fenstern. Es zeigten sich folgende charakteristische Banden:

gemessene Wellenzahlen cm^{-1}		Bedeutung	Vergleichswerte der Lit. (8)
2940	s	CH-Valenzschwingung der CH_2 - oder CH_3 -Gruppe	{ CH_3 : 2962 u. 2872 ± 10 CH_2 : 2926 u. 2853 ± 10
2860	s		
2810	Sch		
2110	s	Azid-Valenzschwingung	2110-2160
1620	m	aromat. C=C-Ringschwingung	nahe 1600
1490	m	aromat. C=C-Ringschwingung	nahe 1500
1458	s	CH_2 -Deformationsschwingung	1465 ± 20
1330	s	BN-Valenzschwingung (?)	1332-1378 (32)
769	s	CH-Wagging-Schwingung der C_6H_5 -Gruppe	730-770
691	s	CH-Wagging-Schwingung der C_6H_5 -Gruppe	690-715

Banden bei 1240 m, 1224 m, 1155 w, 1082 s, 1043 m, 879 cm^{-1} m liessen sich nicht eindeutig zuordnen.

Ergebnis: Die Darstellung von $n\text{-Pr}_2\text{BN}_3\cdot\text{Py}$ als einem am HV destillierbaren Öl gelingt aus $n\text{-Pr}_2\text{BCl}$ und NaN_3 in Pyridin.

Versuch 7

Zweck: Untersuchung der thermischen Zersetzung von Diphenylborazid-Pyridin $\text{Ph}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$.

Reaktionsverlauf

1.812 g (6.33 mMol) $\text{Ph}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$ wurde in einem Bombenrohr unter eigenem Dampfdruck 2 Stunden auf 200° erhitzt. Dann wurde das Rohr an der HV-Apparatur geöffnet und der gebildete Stickstoff mit der Töplerpumpe bestimmt. (Um das Bombenrohr unter HV öffnen zu können, war sein oberes Ende zu einer Kapillare ausgezogen, die - nach Anritzen - unter einem Vakuumschlauch, der Verbindung mit der Töplerpumpe hatte, abgebrochen wurde.) Es wurden bei 21.5° und einem Volumen von 547.3 cm^3 210.0 Torr Stickstoff getöplert; dem entsprechen 6.25 mMol N_2 oder 98.7 % einer vollständigen Abspaltung von 1 Mol N_2 aus 1 Mol $\text{Ph}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$.

Unter den Produkten im Bombenrohr befand sich eine HV-flüchtige Flüssigkeit, die am Geruch und durch Vergleich ihres IR-Spektrums mit einem Pyridin-Vergleichsspektrum als reines Pyridin erkannt wurde.

Die im Rohr zurückbleibenden Kristalle wurden erst aus Cyclohexan, dann aus Benzol / Petroläther umkristallisiert. Der Schmelzpunkt lag - wie durch Erhitzen der in ein Glasrohr eingebetteten Kristalle im Metallbad festgestellt wurde - bei ungefähr 410° ; für Hexaphenylborazol, das als wichtigstes Reaktionsprodukt dieses Versuchs erwartet wurde, ist in der Literatur (12) ein Schmelzpunkt von $413\text{--}415^\circ$ angegeben.

Analysen

Die CH-Bestimmung der Kristalle wurde von der Firma Schoeller, Kronach, ausgeführt. 4.471 mg Einwaage gaben 13.055 mg CO_2 und 2.350 mg H_2O ; hieraus

gefunden: 79.67 % C und 5.88 % H

berechnet (für Hexaphenylborazol): 80.50 % C und 5.63 % H

Die azotometrische N-Analyse nach Dumas ergab bei 3.962 mg Einwaage, 24° und 712 Torr Barometerdruck $0.271 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$; also

gefunden: 7.35 % N

berechnet (für Hexaphenylborazol): 7.82 % N.

Die Analysen zeigen, daß Hexaphenylborazol bei der Reaktion entstanden war.

IR-Spektrum

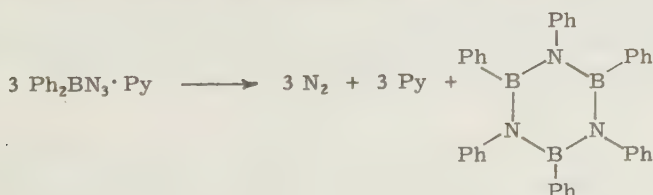
Das Spektrum wurde im NaCl-Bereich mit dem Perkin-Elmer-Spektrometer, Modell 21, aufgenommen; die Substanz war in KBr gepreßt. Eine breite, intensive Bande lag bei 1369 cm^{-1} . Sie muß der BN-Ringschwingung zugeordnet werden, die bei Borazolen stets hohe Intensität zeigt. Die Wellenzahl dieser Schwingung schwankt bei Borazolen sehr stark und scheint ganz entscheidend von der Konjugationsmöglichkeit der Ring-Stickstoffatome mit den N-Ring-Substituenten abzuhängen; so findet man bei den Verbindungen $(\text{BH})_3(\text{NH})_3$, $(\text{PhB})_3(\text{NH})_3$ und $(\text{BH})_3(\text{NMe})_3$ mit nicht zu Mesomerie mit dem Stickstoff befähigten Substituenten die hohen Wellenzahlen 1465 , 1472 und 1425 cm^{-1} (37) (38), während das Borazol $(\text{BCl})_3(\text{NPh})_3$ mit Phenylgruppen am Stickstoff die niedrige BN-Wellenzahl von 1373 cm^{-1} aufweist (38), die sehr in der Nähe des entsprechenden Werts des hier diskutierten Borazols liegt.

Es wurde gefunden:

gemessene Wellenzahlen cm^{-1}		Bedeutung	Vergleichswerte der Lit. (8)
3030	w	CH-Valenzschwingung bei Aromaten	nahe 3030
1599	m	aromat. C=C-Ringschwingung	nahe 1600
1490	m	aromat. C=C-Ringschwingung	nahe 1500
1369	s	BN-Ringschwingung	1373 bei $(\text{BCl})_3(\text{NPh})_3$ (38)
693	s	CH-Waggingschwingung der C_6H_5 -Gruppe	690-715

Nicht eindeutig zuordnen liessen sich Banden bei 1452 m , 1430 m , 1310 m , 1073 m , 1028 w , 773 w , 744 w , 727 m und $716\text{ cm}^{-1}\text{ m}$.

Ergebnis: Bei 200° im Bombenrohr erleidet $\text{Ph}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$ folgenden Zerfall:



Versuch 8

Zweck: Untersuchung der Wirkung von CuCl in fester Phase auf die Thermolyse von Diphenylborazid-Pyridin $\text{Ph}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$ in verschiedenen Lösungsmitteln.

Durchführung

In drei Reagenzgläser wurde je eine Spatelspitze $\text{Ph}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$ gegeben, dann wurden die Gläser mit Solvens halb gefüllt. In ein Reagenzglas kam eine kleine Prise wasserfreies CuCl , in ein zweites Glas eine kleine Prise wasserfreies CuSO_4 , das dritte Glas blieb ohne Zusatz. Nun wurden alle drei Gläser in ein Bad von Siliconöl getaucht. Das Bad wurde langsam erhitzt und die Temperatur ermittelt, bei der eine kräftige Stickstoff-Entwicklung einsetzt. Bei Durchprobieren mehrerer Lösungsmittel zeigte es sich, daß CuSO_4 überhaupt keinen Effekt ausübte, da die Lösungen mit CuSO_4 -Zusatz und die jeweils Zusatz-freien Lösungen sich völlig gleich verhielten. Die den Beginn der Stickstoff-Entwicklung anzeigenden Temperaturen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, wobei zu beachten ist, daß die wahren Schwellenwerte der Zersetzungstemperatur tiefer liegen, da die Wärmeübertragung zwischen Ölbad, dessen Temperatur gemessen wurde, und Lösungen sicher recht mangelhaft war.

Lösungsmittel	Zerfalls-Temp.	mit CuCl °C	ohne CuCl °C
Phthalsäurediäthylester		160	220
Siliconöl		160	180
Tri-n-butylborat		170	180
Dekalin		130	180

In Dekalin und Phthalsäurediäthylester trat beim Erhitzen Dunkelfärbung ein.

Ergebnis: Der katalytische Einfluß von CuCl auf den Zerfall von $\text{Ph}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$ ist schwach, nur in Dekalin als Lösungsmittel ist er etwas ausgeprägter. Phthalsäurediäthylester inhibiert den Zerfall.

Versuch 9

Zweck: Untersuchung der Wirkung von CuCl in gelöster Phase auf die Stickstoff-Abspaltung aus Diphenylborazid-Pyridin $\text{Ph}_2\text{BN}_3\cdot\text{Py}$.

Durchführung

Eine Lösung von 644.5 mg (2.26 mMol) $\text{Ph}_2\text{BN}_3\cdot\text{Py}$ nebst einer katalytischen Menge CuCl in 20 ml trockenem Aceton (Trocknung durch Kochen erst über KMnO_4 , dann über Pottasche) wurde in ein Bombenrohr gefüllt. Das Ansatzstück des Rohres wies 3 Kapillarverengungen auf, bei denen das Rohr - wie bei Versuch 7 geschildert - geöffnet und der entwickelte Stickstoff gemessen werden konnte, nachdem das Rohr jeweils auf 3 verschiedene Temperaturen erhitzt worden war; nach der ersten N_2 -Bestimmung mittels Töplern konnte das Rohr an der zweiten Verengung wieder abgeschmolzen werden, nach der zweiten N_2 -Bestimmung an der dritten Verengung.

Nach 2stündigem Erhitzen auf 100° hatte sich kein N_2 entwickelt. 2.5stündiges Erhitzen auf 140 - 150° bewirkte ebenfalls keine Stickstoff-Entwicklung. Erst beim 2stündigen Erhitzen auf 180° entstanden 1.34 mMol N_2 (Töplerwerte: Temp. 21.5° , Volumen 547.3 cm^3 , Druck 45 Torr), d. s. 55% der möglichen Menge.

Ergebnis: CuCl in Acetonlösung katalysiert den Zerfall von $\text{Ph}_2\text{BN}_3\cdot\text{Py}$ nicht.

Versuch 10

Zweck: Untersuchung der Wirkung von HCl in benzolischer Lösung auf die Abspaltung von N_2 aus Diphenylborazid-Pyridin $\text{Ph}_2\text{BN}_3\cdot\text{Py}$.

Durchführung

Eine benzolische Lösung von 548.0 mg (1.92 mMol) $\text{Ph}_2\text{BN}_3\cdot\text{Py}$ in trockenem Benzol, das an HCl-Gas gesättigt war, wurde in ein Bombenrohr mit drei Kapillarverengungen, die denselben Zweck wie bei Versuch 9 erfüllen sollten, gebracht. Das Rohr wurde je 2 Stunden auf die Temperaturen 120° , 142 - 143° und 155° erhitzt und der entstandene Stickstoff getöplert. Es ergaben sich bei

110°	0.090 mMol (4.7 %) N_2	(Töplerwerte: 20° , 547.3 cm^3 , 3 Torr)
142 - 143°	0.445 mMol (23.2 %) N_2	(Töplerwerte: 23° , 547.3 cm^3 , 15 Torr)
155°	0.890 mMol (46.3 %) N_2	(Töplerwerte: 23° , 547.3 cm^3 , 30 Torr).

Ergebnis: HCl übt einen schwachen Effekt auf die Zersetzung von $\text{Ph}_2\text{BN}_3\cdot\text{Py}$ aus.

Versuch 11

Zweck: Untersuchung der Wirkung von UV-Licht auf die Abspaltung von N_2 aus festem Diphenylborazid-Pyridin $\text{Ph}_2\text{BN}_3\cdot\text{Py}$.

Durchführung:

0.319 mg (1.12 mMol) $\text{Ph}_2\text{BN}_3\cdot\text{Py}$ wurden unter Vakuum in ein Quarzrohr eingeschmolzen und 52 Stunden lang dem UV-Licht einer Philips Quarzlampe (125 Watt) ausgesetzt. Bei einem Versuch, hierbei gebildeten Stickstoff zu töplern, wurde festgestellt, daß sich kein Stickstoff entwickelt hatte. Der Stickstoffgehalt der Substanz nach der Bestrahlung betrug 19.3 % (theoretisch: 19.55 %), wie eine azotometrische Analyse nach Dumas ergab (3.614 mg Einwaage lieferten bei 24° und 709 Torr Barometerdruck eine N_2 -Menge von 0.649 cm³).

Ergebnis: UV-Licht bewirkt keine Stickstoff-Abspaltung aus kristallisiertem $\text{Ph}_2\text{BN}_3\cdot\text{Py}$.

Versuch 12

Zweck: Untersuchung der Wirkung von UV-Licht auf die Abspaltung von N_2 aus Diphenylborazid-Pyridin $\text{Ph}_2\text{BN}_3\cdot\text{Py}$ in benzolischer Lösung.

Durchführung

Eine benzolische Lösung von etwa 1/2 g $\text{Ph}_2\text{BN}_3\cdot\text{Py}$ wurde in einem Quarzrohr, das keine Luft enthielt, 40stündiger UV-Bestrahlung ausgesetzt. Es konnte kein N_2 getöplert werden.

Ergebnis: UV-Licht bewirkt keine Stickstoff-Abspaltung aus einer benzolischen Lösung von $\text{Ph}_2\text{BN}_3\cdot\text{Py}$.

Versuch 13

Zweck: Untersuchung der thermischen Zersetzung von n-Dipropylborazid-Pyridin $\text{Pr}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$.

Durchführung

3.419 g (15.6 mMol) $\text{n-Pr}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$ wurden in einem Bombenrohr unter eigenem Dampfdruck 3 Stunden lang auf 200° erhitzt. Dann wurde das Rohr an der HV-Apparatur geöffnet und der gebildete Stickstoff getöplert: Im Volumen 547.3 cm^3 befanden sich bei 20° 238 Torr Gas, d.h. es hatten sich 7.1 mMol N_2 gebildet, d.s. 45.5 % jenes Umsatzes, der der erwarteten Abspaltung von 1 Mol N_2 aus 1 Mol Azid entspräche. Als HV-flüchtige Verbindung war Pyridin entstanden, wie am Geruch erkannt wurde. Im Rohr blieb ein dunkles Öl zurück, bei dem es sich - dem Stickstoff-Umsatz nach zu urteilen - um ein Gemisch von Reaktionsprodukt und unumgesetztem Azid handelte. Auf eine Aufarbeitung wurde verzichtet und ein neuer Versuch bei höherer Temperatur angesetzt.

Ergebnis: 1 Mol $\text{n-Pr}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$ spaltet bei 3stündigem Erhitzen auf 200° neben etwas Pyridin 0.45 Mol N_2 ab.

Versuch 14

Zweck: Untersuchung einer vollständigeren thermischen Zersetzung von Dipropylborazid-Pyridin $\text{Pr}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$ als bei Versuch 13.

Reaktionsverlauf

1.617 g (7.41 mMol) $\text{n-Pr}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$ wurden in einem Bombenrohr unter eigenem Dampfdruck 2 Stunden auf 245° erhitzt. Beim Töplern des dabei entstandenen Stickstoffs stellte sich im Volumen 547.3 cm^3 bei 21° der Druck 236.5 Torr ein, d.h. es hatten sich 7.07 mMol N_2 - 95.5 % der erwarteten Menge - gebildet.

Ein flüchtiges Produkt - dem Geruch nach Pyridin - war in einer Menge von 580 mg (7.33 mMol Pyridin) entstanden; dem entspricht 99.1proz. Umsatz, falls es sich nur um Pyridin handelte.

Weiterhin war noch ein Öl entstanden, das am HV destilliert wurde. Die Hauptmenge ging zwischen 120° und 140° über; auch durch erneute Destillation ließ sich das breite Siedeintervall nicht einengen.

Identifizierung des Öls

Die azotometrische Stickstoffbestimmung nach Dumas ergab

- 1) bei 5.126 mg Einwaage, 25°, 724 Torr Barometerdruck 0.730 cm³ N₂,
gefunden: 15.5 % N,
- 2) bei 4.613 mg Einwaage, 24°, 723 Torr Barometerdruck 0.637 cm³ N₂,
gefunden: 15.1 % N.

Der gefundene Mittelwert betrug demnach 15.3 % N.

Das Molekulargewicht wurde kryoskopisch in 25 ml reinem (vgl. Versuch 6) Cyclohexan (K = 20.2) nach der Methode von Beckmann bestimmt.

Einwaage mg :	68.5	128.5	166.1
Gefrierpunktserniedrigung [grad]:	0.264	0.475	0.583
Molekulargewicht:	269.5	281	296

Daraus ergibt sich als mittleres Molekulargewicht der Wert 282.

Die zunächst in Analogie zu den thermischen Zersetzungsprodukten von Ph₂BN₃·Py erwartete Verbindung Hexapropylborazol liegt nicht vor, denn für sie berechnet sich ein N-Wert von 12.62 % und ein Molekulargewicht von 333.03.

Auf die gefundenen Werte besser passen würde ein um ein Propen ärmeres Produkt, nämlich Pentapropylborazol Prop₅HB₃N₃, auf das ein N-Wert von 14.45 % und ein Molekulargewicht von 290.96 trifft; der N-Wert liegt noch zu tief, das Molekulargewicht zu hoch. Wie man erkennt, werden die beiden gefundenen Werte am besten erfüllt, wenn man annimmt, daß das erhaltene Öl im wesentlichen aus Pentapropylborazol bestand, in dem noch geringe Mengen eines Borazols niedrigerer Propylierungsstufe enthalten waren. Die gemischte Zusammensetzung des Produkts erklärt dessen großes Siedeintervall; wegen der Ähnlichkeit der im Produktgemisch enthaltenen Verbindungen ist eine destillative Trennung kaum möglich.

Die Zusammensetzung des Öls lehrt, daß bei der oben beschriebenen Reaktion Propen abgespalten sein muß. Das Propen ist vermutlich in die Pyridin-Fraktion gelangt. Ein spezieller Nachweis auf Propen wurde nicht geführt.

IR-Spektrum

Das Spektrum wurde mit dem Perkin-Elmer-Infracord-Gerät im Kochsalzbereich aufgenommen; die Substanz war als Flüssigkeit in 0,075 mm Dicke zwischen NaCl-Fenster gebettet. Die breite und intensive, in ihrer Gestalt für Borazole charakteristische BN-Ringschwingung liegt bei 1420 cm^{-1} (über die Lage dieser Wellenzahl vgl. das auf Seite 39 über die BN-Ringschwingung bei Borazolen Gesagte. Im Einklang mit der im letzten Abschnitt postulierten Propen-Abspaltung zeigt das Spektrum schwach intensive, aber scharfe Valenzschwingungen der NH- und der BH-Bindung; eine dieser Bindungen oder beide müssen ja bei einer Propen-Abspaltung resultieren.

Folgende deutliche Banden liegen vor:

gemessene Wellenzahlen cm^{-1}		Bedeutung	Vergleichswerte der Lit. (8)
3440	w	NH-Valenzschwingung	3490 bei $(\text{BH})_3(\text{NH})_3$ (37)
2940	s	CH-Valenzschwingung der CH_2 - und CH_3 -Gruppe	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3: 2962 \text{ u. } 2872 \pm 10 \\ \text{CH}_2: 2926 \text{ u. } 2853 \pm 10 \end{array} \right.$
2870	m		
2510	w	BH-Valenzschwingung	$\left. \begin{array}{l} 2530 \text{ bei } (\text{BH})_3(\text{NH})_3 \\ 2485 \text{ bei } (\text{BH})_3(\text{NMe})_3 \end{array} \right\} (37)$
1420		BN-Ringschwingung	1425 bei $(\text{BH})_3(\text{NMe})_3$ (37)

Nicht zuordnen liessen sich Banden bei 1640 m , 1220 m und $1160\text{ cm}^{-1}\text{ m}$.

Ergebnis: Beim 2stündigen Erhitzen von $n\text{-Pr}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$ im Bombenrohr auf 245° spaltet sich N_2 und Py ab, daneben noch etwas Propen. Als Hauptprodukt entsteht ein Borazol, dessen Zusammensetzung ungefähr einem Pentapropylborazol entspricht.

Versuch 15

Zweck: Messung der Reaktionsordnung der N_2 -Abspaltung aus Diphenylborazid Ph_2BN_3 .

Durchführung

Die Zerfallsreaktion wurde in einem ungefähr 75 cm^3 fassenden Rundkolben

mit breitem hohem Hals, welcher mit einem Gasableitungsrohr, einem Einfüllstutzen und einem Quecksilberschlußrührer mit stroboskopischem Tourenzähler ausgestattet war, vorgenommen. Ein hochtouriger Rührer verhinderte eine zu große Gasretention. Das Totvolumen über der Lösung wurde möglichst gering gehalten. Der freigesetzte Stickstoff gelangte über ein Kapillarrohr in ein Azotometer von 100 cm³ Volumen und einer konz. NaCl-Lösung als Sperrflüssigkeit; das Azotometer war durch Wasserspülung auf 21.5° thermostatisiert. Das Erhitzen des Reaktionsgefäßes wurde in einem mit Paraffinöl beschicktem Thermostaten besorgt.

Zunächst wurde das als Lösungsmittel verwendete Naphthalin in das Reaktionsgefäß gebracht, geschmolzen und auf 170° erhitzt. Dann wurde das in einem zugeschmolzenen Glasrohr aufbewahrte Öl Ph₂BN₃ (Darstellung wie bei Versuch 1) durch den Einfüllstutzen in das Reaktionsgefäß eingetropft. 5 Minuten wurde thermostatisiert. Dann wurde - nach Einstellen des Azotometers auf die 0-Marke - das System durch einen Hahn am Azotometer abgesperrt. Die Volumenwerte wurden zunächst alle 2 Minuten, dann alle 10 Minuten gemessen. Es ergab sich:

Zeit [min]:	2	4	6	8	10	12	16	21	26
V [cm ³]:	2.0	3.3	4.5	5.7	6.6	7.4	9.1	10.5	11.6
V ₀ /(V ₀ -V):	1.14	1.25	1.37	1.52	1.65	1.80	2.20	2.69	3.27
	31	36	41	46	51	56	66	76	96
	12.6	13.4	14.0	14.6	15.2	15.6	16.0	16.2	16.6
	4.07	5.06	6.19	7.95	11.14	15.20	23.80	33.40	83.5
	106	116	126						
	16.7	16.7	16.7						
	∞	∞	∞						

Der Endwert V₀ beträgt 16.7 cm³. Die V₀/(V₀-V)-Werte wurden gegen die t-Werte auf Millimeterpapier aufgetragen, die V₀/(V₀-V)-Werte in logarithmischer Teilung (s. Seite 17). Es ergibt sich eine Gerade. Die RG-Konstante k₁^{170°} ist der Steigung der Geraden entnehmbar und berechnet sich zu 7.58 · 10⁻⁴ s⁻¹. Die Halbwertszeit bei 170° beträgt 15.2 Minuten.

Ergebnis: Die N₂-Abspaltung aus Ph₂BN₃ verläuft nach 1. Ordnung. k₁^{170°} beträgt 7.58 · 10⁻⁴ s⁻¹, die Halbwertszeit bei 170° 15.2 Minuten.

Versuch 16

Zweck: Messung der Geschwindigkeit der N_2 -Abspaltung aus Diphenylborazid-Pyridin $Ph_2BN_3 \cdot Py$.

Durchführung

Die Versuchsanordnung war die gleiche wie bei Versuch 15. Die $\ln(V_0 / (V_0 - V))$ -Werte sollten gegen die Zeit gemessen werden, um die vermuteten Abweichungen von der 1. Ordnung-Geraden kennenzulernen. Ein wichtiger Unterschied zu Versuch 15 ergab sich aus dem Umstand, daß V_0 bei der Zersetzung von $Ph_2BN_3 \cdot Py$ nicht meßbar ist; dies läßt sich an Hand einer Diskussion von Gleichgewicht (IV) voraussehen (vgl. Seite 16) und wurde bei diesem Versuch experimentell bestätigt. Vielmehr mußte V_0 aus der Einwaage an $Ph_2BN_3 \cdot Py$ bestimmt werden. Das bedeutet aber, daß das 170° -System nach Einbringen der Substanz nicht thermostatisiert werden darf, sondern daß durch sofortigen Beginn der Messung aller Stickstoff erfaßt werden muß. Durch dieses Vorgehen ist der Wert V_0 und damit die ganze Messung mit einem beträchtlichen Fehler behaftet und kann nur noch dazu dienen, die prinzipiellen kinetischen Unterschiede zwischen der thermischen N_2 -Abspaltung aus Diphenylborazid und dessen Pyridinaddukt zu beschreiben.

Eingewogen wurden 455,2 mg $Ph_2BN_3 \cdot Py$. Da der gemessene Stickstoff bei der Temperatur $21,5^\circ$ unter dem Barometerdruck von 713,5 Torr stand, berechnet sich V_0 zu $40,9 \text{ cm}^3$. Die Messung ergab:

Zeit [min]:	5	10	15	20	25	30	35	40	50
V [cm ³]:	8.2	11.6	13.7	15.4	16.7	17.7	18.6	19.2	20.3
$V_0 / (V_0 - V)$:	1.25	1.40	1.51	1.61	1.69	1.77	1.84	1.89	1.99
60	70	80	90	100	110	120	130	140	150
21.3	22.1	22.6	23.1	23.4	23.7	24.0	24.1	24.3	24.4
2.09	2.17	2.23	2.30	2.34	2.38	2.42	2.43	2.46	2.48
160	170	180	190	200	210	220	230	240	250
24.4	24.4	24.5	24.5	24.5	24.6	24.6	24.6	24.7	24.7
2.48	2.48	2.49	2.49	2.49	2.51	2.51	2.51	2.53	2.53

Die $\ln(V_0 / (V_0 - V))$ -Werte wurden gegen die Zeit aufgetragen (vgl. Seite 17). Der sich ergebende Kurvenverlauf zeigt die Verlangsamung der Reaktion fast bis zum Stillstand, als deren Ursache die hemmende Wirkung des freiwerdenden Pyridins angesehen wird.

Ergebnis: Die N_2 -Abspaltung aus $Ph_2BN_3 \cdot Py$ verläuft nicht nach 1. Ordnung sondern nach einer Zeitfunktion, die durch die hemmende Wirkung des bei der Reaktion freigesetzten Pyridins erklärt werden kann.

Versuch 17

Zweck: Nachweis der Azen-Zwischenstufe beim thermischen Zerfall von Diphenylborazid-Pyridin $Ph_2BN_3 \cdot Py$ in einem Dimethylamin-Überschuß.

Versuch 17A

3.945 g (13.8 mMol) $Ph_2BN_3 \cdot Py$ wurden in ein Bombenrohr gebracht; auf das Azid wurden etwa 20 cm³ Dimethylamin kondensiert, das nach Austritt aus der Stahlflasche in einem 1 m langen, mit Ätzkalium gefüllten Rohr getrocknet worden war. Das Reaktionsgemisch wurde 12 Stunden lang auf 200° erhitzt. Es entstanden dabei 51.5 % der möglichen Stickstoffmenge, wie durch Töplern ermittelt wurde (im Volumen 547.3 cm³ übte das entstandene Gas bei 25° einen Druck von 241 Torr aus).

Überschüssiges Amin wurde entfernt und die im Rohr zurückbleibende zähe, dunkle Masse mit trockenem Cyclohexan in eine kleine Destillieranlage gespült. Zwischen 80° und 85° ging bei der Destillation am HV ein Öl über, das bei erneuter HV-Destillation wieder bei 80-85° übergang. Die erhaltene Menge an hellgelbem Öl betrug etwa 100-150 mg, d. s. 3.2-4.9 % der möglichen Menge, berechnet auf das Produkt $Ph_2B-NH-NMe_2$.

Versuch 17B

1.1482 g (4.02 mMol) $Ph_2BN_3 \cdot Py$ wurden mit etwa 10 cm³ $NHMe_2$ im Bombenrohr 2 Stunden auf 220° erhitzt. Es entwickelten sich 48.0 % der möglichen N_2 -Menge (Töplerwerte: bei 547.3 cm³ und 24° 64 Torr N_2). Die wie bei Versuch 17A durchgeführte Aufarbeitung zeitigte ein hellgelbes Öl, das bei der gleichen Temperatur übergang wie bei Versuch 17A und in ähnlich schlechter Ausbeute anfiel.

Versuch 17C

2.0341 g (7.1 mMol) $Ph_2BN_3 \cdot Py$ wurden - in etwa 15 ml $NHMe_2$ aufgelöst - im Rohr 6 Stunden auf 240-260° erhitzt. Das Töplern des entstandenen Stickstoffs ergab im Volumen 547.3 cm³ bei 23° 230 Torr N_2 , d. s. 96.3 %

der möglichen Menge. Die Aufarbeitung des Bombenrohrinhalts erfolgte wie bei den beiden letzten Versuchen. Die erhaltene Menge an Öl betrug etwa 70 mg, d. s. 4-5 %, berechnet auf das Produkt $\text{Ph}_2\text{B-NH-NMe}_2$.

Analysen des Öls

Die CH-Bestimmung wurde von der Firma Schoeller, Kronach, ausgeführt.

4.413 mg Einwaage gaben 12.050 mg CO_2 und 2.790 mg H_2O , also

gefunden: 74.51 % C und 7.07 % H

berechnet (für $\text{Ph}_2\text{B-NH-NMe}_2$): 75.03 % C und 7.65 % H.

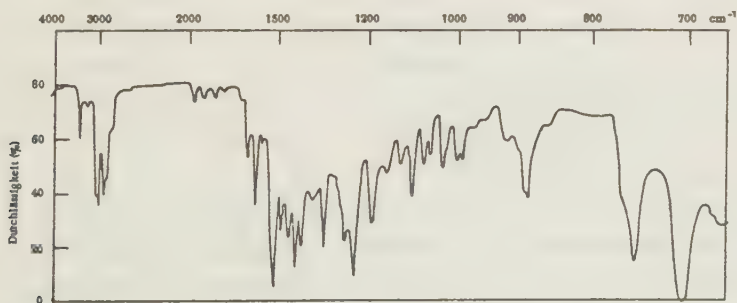
Im erwarteten Borhydrazid sollte eines der beiden basischen Stickstoff-atome gegen HCl titrierbar sein. 45.1 mg Einwaage ergaben bei nicht sehr scharfem Umschlag (Indikator: Methylorange) einen Auslauf von 1.92 ml 0.1n HCl ; hieraus

gefunden: 11.9 % N

berechnet: 12.50 % N.

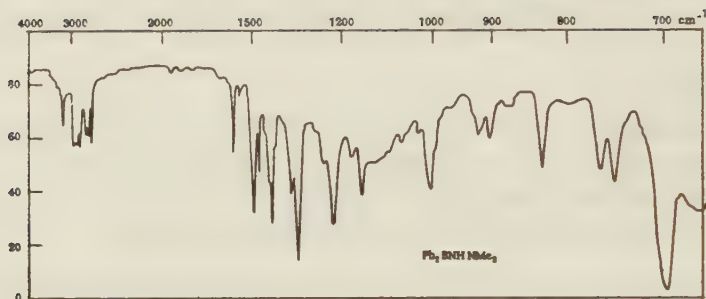
IR-Spektrum

Das IR-Spektrum wurde mit einem Perkin-Elmer-Infracord-Gerät im NaCl -Bereich aufgenommen, wobei das Öl als Kapillarfilm zwischen Kochsalzfenster eingebettet war. Das Spektrum zeigte ähnliche Banden wie das Spektrum eines aus Ph_2BCl und $\text{H}_2\text{N-NMe}_2$ bereiteten Diphenylbor-2.2-dimethylhydrazids (36). Die zwischen den beiden Spektren feststellbaren Unterschiede sind durch Verunreinigungen deutbar, die in beiden Substanzen enthalten waren; beide Substanzen waren zur Reinigung nur der oft wenig wirksamen Methode der HV-Destillation unterzogen worden.

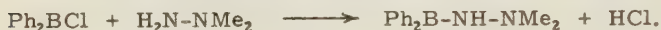


IR-Spektrum von Diphenylbordinimethylhydrazid aus der Reaktion





IR-Spektrum von Diphenylbordinmethylhydrazid aus der Reaktion



Folgende Banden lassen sich zuordnen:

gemessene Wellenzahlen cm ⁻¹		Bedeutung	Vergleichswerte der Lit. (8)
3400	w	NH-Valenzschwingung	3400-3440 (für RCO-NHR)
3050	Sch	CH-Valenzschwingung bei Aromaten	nahe 3030
3000	m	CH-Valenzschwingungen der CH ₃ -Gruppe	2962 u. 2872±10
2940	m		
2890	Sch		
2800	Sch		
1610	m	aromat. C=C-Ringschwingung	nahe 1600
1520	s	aromat. C=C-Ringschwingung	nahe 1500
753	s	CH-Waggingschwingung der C ₆ H ₅ -Gruppe	730-770
705	s	CH-Waggingschwingung der C ₆ H ₅ -Gruppe	690-715

Die Methylbande ist erwartungsgemäß in 2 Äste fast gleicher Intensität gespalten. Alle genannten Banden sind scharf ausgeprägt; sie haben aber - besonders im mittleren Wellenzahlenbereich - einen verhältnismäßig breiten Untergrund, der darauf schließen läßt, daß das Öl keine Reinsubstanz war. Darauf deuten auch das breite Siedeintervall und die nicht sehr genaue Übereinstimmung zwischen gefundenen und berechneten Analysenwerten.

Ergebnis: Beim Zerfall von $\text{Ph}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$ in NHMe_2 entsteht ein Öl, bei dem es sich, wie die Analyse, besonders aber die Übereinstimmung des IR-Spektrums mit dem eines auf anderem Wege bereiteten $\text{Ph}_2\text{B-NH-NMe}_2$ zeigte, um Diphenylbor-2,2-dimethylhydrazid handelte. Damit ist das Durchlaufen der Zwischenstufe Ph_2BN beim thermischen $\text{Ph}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$ -Zerfall bewiesen.

Versuch 18

Zweck: Nachweis der Imid-Zwischenstufe beim thermischen Zerfall von Diphenylborazid-Pyridin $\text{Ph}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$ durch Reaktion der Zwischenstufe mit Diphenylnitrilimin.

Reaktionsverlauf

2,35 g (8,22 mMol) $\text{Ph}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$ und 0,99 g (4,46 mMol) 2,5-Diphenyltetrazol, das aus Benzalphenylhydrazin, Phenylazid und Natrium in Methylglycol dargestellt worden war (27), wurden in einem Bombenrohr unter eigenem Dampfdruck 2 Stunden lang auf 210–215° erhitzt. Es entwickelten sich 9,9 mMol N_2 (Töplerwerte: Volumen 547,3 cm³, Temperatur 23°, Druck 334 Torr), das sind 78 % der nach den Gleichungen (VI) und (XVII) erwarteten Menge. Im Bombenrohr befand sich eine dunkle Masse, die in reinem, trockenem Benzol gelöst wurde. Die dunkelbraune, benzolische Lösung wurde durch ein 30 cm langes Glasrohr von 12 mm lichter Weite, das mit neutralem Aluminiumoxid (Akt. Stufe 1, "zur Chromatographie", Firma Woelm) gefüllt war, transportiert. Die benzolische Lösung hatte nach Durchlaufen der Säule eine gelb-grüne Farbe und war klar. Bei Cyclohexan-Zusatz fiel ein grüner Festkörper aus. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Cyclohexan/Benzol war der grüne Festkörper in weiße Kristalle übergegangen, die nach dem Filtrieren, Waschen mit Cyclohexan und Trocknen am HV bei Raumtemperatur den scharfen Schmelzpunkt 195–196° zeigten. Die Kristalle wurden in einer Ausbeute von 200 mg erhalten, d. s. 12 % - berechnet auf eingesetztes Tetrazol - für den Fall, daß eine durch Addition von Diphenylborimid an Diphenylnitrilimin entstandene Verbindung erhalten wurde.

Die eben beschriebene Reaktion wurde unter gleichen Bedingungen - nur der Borazid-Überschuß war geringer - dreimal wiederholt. Immer wieder

wurden Kristalle vom angegebenen Schmelzpunkt isoliert und zwar stets in ähnlicher Ausbeute. Die Kristalle waren an Luft nur kurz haltbar; um sie vor Zersetzung zu bewahren, mußten sie unter trockenem und Sauerstoff-freiem Stickstoff aufbewahrt werden.

Analysen des kristallinen Festkörpers

Die von der Firma Schoeller in Kronach ausgeführte CH-Verbrennungs-analyse ergab bei 4,651 mg Einwaage 13,520 mg CO₂ und 2,250 mg H₂O.

Daher

gefunden: 79,31 % C und 5,41 % H

berechnet (für Ph₄BCN₄): 80,44 % C und 5,40 % H.

Die azotometrische Stickstoffanalyse nach Dumas gab bei 4,030 mg Einwaage, 24° und 700 Torr Barometerdruck 0,445 cm³ Stickstoff; hieraus

gefunden: 11,6 % N

berechnet (für Ph₄BCN₄): 11,26 % N.

Die Boranalyse wurde - nach der Verseifung der Substanz in heißer, H₂O₂-haltiger Natronlauge, Verkochen von H₂O₂, Neutralisieren und Mannitzzusatz - acidimetrisch ausgeführt (Indikator: Bromkresolpurpur).

Bei 20,8 mg Einwaage betrug der Auslauf an 0,01n NaOH 5,54 ml; daher

gefunden: 2,88 % B

berechnet (für Ph₄BCN₄): 2,90 % B.

Molekulargewicht des kristallinen Festkörpers

Das Molekulargewicht wurde kryoskopisch in Kampfer (K = 37,5) nach dem Verfahren von Rast bestimmt. Es ergab sich:

Einwaage an Kampfer [mg]:	84,3	130,3	110,0
Einwaage an Substanz [mg]:	8,5	12,0	11,9
Gefrierpunktserniedrigung [grad]:	9,1	9,5	10,5
Molekulargewicht:	415,5	363,5	386,5

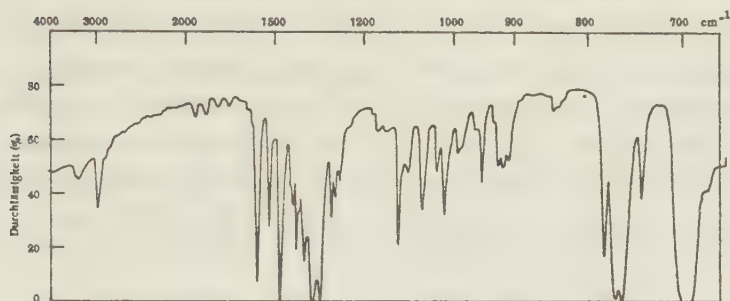
Daher beträgt das mittlere Molekulargewicht

gefunden: 388,5

berechnet (für Ph₄BCN₄): 373,28.

IR-Spektrum

Das Spektrum eines Preßlings der Substanz in KBr wurde mit einem Perkin-Elmer-Infracord-Gerät im Kochsalzbereich aufgenommen.



IR-Spektrum von 1, 2, 4, 5-Tetraphenyl-1-bora-2, 3, 5-triazacyclopenten-(3)

Folgende Banden lassen sich zuordnen:

gemessene Wellenzahlen cm ⁻¹		Bedeutung	Vergleichswerte der Lit. (8)
3030	w	CH-Valenzschwingung bei Aromaten	nahe 3030
1590	m	aromat. C=C-Ringschwingung	nahe 1600
1480	s	aromat. C=C-Ringschwingung	nahe 1500
696	s	CH-Waggingschwingung der C ₆ H ₅ -Gruppe	690-715

Analyse und Molekulargewichtsmessung bestätigten, daß es sich um die Verbindung Ph₄BCN₄ handelte; entsprechend ihrer Bildungsweise darf dieser Verbindung eine 5-Ring-Struktur mit der cyclischen Resonanzbeziehung (XIX) (s. Seite 23) zugeschrieben werden. Im IR-Spektrum sollte eine solche Struktur deutlich an der BN-Ringschwingung erkenntlich sein. Diese sollte aufgespalten sein, da die beiden BN-Bindungen durch keine Symmetrieeoperation zur Deckung gebracht werden können. Die Wellen-

zahl der BN-Ringschwingung sollte, da sie - wie auf Seite 39 berichtet wurde - von der Substitution am Stickstoff diktiert wird, eher in der Nähe der niedrigen BN-Ringschwingung von Hexaphenylborazol (1369 cm^{-1} , s. Seite 39) als der hohen BN-Ringschwingung von $(\text{PhB})_3(\text{NH})_3$ (1472 cm^{-1} (38)) liegen. Ferner sollte die BN-Ringschwingung - ähnlich wie bei Borazolen - recht intensiv sein. Tatsächlich enthält das hier diskutierte Spektrum bei 1370 cm^{-1} und 1340 cm^{-1} zwei sehr intensive Banden mit gemeinsamem Untergrund.

Im Bereich $730\text{--}770\text{ cm}^{-1}$ sollte die C_6H_5 -Gruppe eine starke Wagging-schwingung zeigen (8). Gefunden wurden in diesem Bereich 4 Banden und zwar bei 783 m , 769 s , 763 s und $741\text{ cm}^{-1}\text{ w}$, die den 4 verschiedenen symmetrischen Phenylgruppen von Ph_4BCN_4 zugeschrieben werden können.

Nicht deuten liessen sich Banden bei 1540 m , 1430 m , 1400 m , 1120 m , 1070 w , 1025 w und 955 w cm^{-1} .

Ergebnis: Aus $\text{Ph}_2\text{BN}_3\cdot\text{Py}$ und 2,5-Diphenyltetrazol entsteht bei $210\text{--}215^\circ$ im Bombenrohr die Verbindung 1,2,4,5-Tetraphenyl-1-bora-2,3,5-triazacyclopenten- (3) in etwa 5proz. Ausbeute. Einen schönen Beleg für die Struktur dieser Verbindung liefert das IR-Spektrum. Die Entstehung dieser Verbindung beweist das Auftreten von Phenylborphenylimid $\text{PhB}=\text{NPh}$ als Zwischenstufe des Borazid-Zerfalls.

Versuch 19

Zweck: Nachweis der Imid-Zwischenstufe beim thermischen Zerfall von Diphenylborazid-Pyridin $\text{Ph}_2\text{BN}_3\cdot\text{Py}$ durch Reaktion der Zwischenstufe mit 2,3-Dimethylbutadien.

Durchführung:

$2,09\text{ g}$ ($7,3\text{ mMol}$) $\text{Ph}_2\text{BN}_3\cdot\text{Py}$ und $3,95\text{ g}$ ($48,2\text{ mMol}$) 2,3-Dimethylbutadien, das von der Firma Hüls in reiner Form bezogen worden war, wurden im Bombenrohr unter eigenem Dampfdruck 2 Stunden auf 195° erhitzt. Es bildeten sich $6,2\text{ mMol}$ Stickstoff (Töplerwerte: $547,3\text{ cm}^3$ Volumen, Temperatur 18° , Druck 205 Torr), d.s. 85% der möglichen Menge. Das Bombenrohr enthielt eine dunkle Masse, aus der sich weder eine destillierbare noch eine kristallisierbare Substanz isolieren ließ.

Ergebnis: Aus $\text{Ph}_2\text{BN}_3\cdot\text{Py}$ und 2,3-Dimethylbutadien entstehen bei 195° neben N_2 nur polymere Harze.

LITERATURVERZEICHNIS

- (1) W. H. Saunders u. J. C. Ware, J. Am. chem. Soc. 80, 3328 (1958).
- (2) Chem. Ber. 92, 1, XLVII (1959).
- (3) E. Wiberg u. H. Michaud, Diss. H. Michaud, Univ. München, 1960.
- (4) J. Nelles, Ber. deutsch. chem. Ges. 65, 1345 (1952).
- (5) J. N. Ashley, G. L. Buchanan u. A. P. T. Easson, J. chem. Soc. 1947, 60.
- (6) E. Wiberg u. H. Beyer, Diss. H. Beyer, Univ. München, 1960.
- (7) Tables of Electric Dipole Moments, The Technology Press, Massachusetts Inst. of Technology, 1948.
- (8) L. J. Bellamy, Ultrarot-Spektrum und chem. Konstitution, Verlag Dr. Dietrich Steinkopf, Darmstadt 1955.
- (9) R. Huisgen u. D. Vossius, Inst. für org. Chemie der Univ. München, UV-Kartei.
- (10) J. Goubeau u. K. H. Rohwedder, Liebigs Ann. Chem. 604, 168 (1958).
- (11) A. G. Davies u. R. B. Moodie, Chem. and Ind. 1957, 1622.
- (12) S. J. Groszos u. S. F. Stafiej, J. Am. chem. Soc. 80, 1359 (1958).
- (13) J. H. Boyer u. F. C. Canter, Chem. Rev. 54, 1 (1954).
- (14) Th. Curtius u. J. Rissom, J. pr. Chem. 125, 311 (1930).
- (15) P. A. S. Smith u. B. B. Brown, J. Am. chem. Soc. 73, 2435 (1951).
- (16) R. Köster, Liebigs Ann. Chem. 618, 31 (1958).
- (17) E. Wiberg u. P. Paetzold, Diplomarbeit P. Paetzold, Univ. München, 1959.
- (18) B. M. Benjamin u. C. J. Collins, J. Am. chem. Soc. 78, 4329 (1958).
- (19) C. H. Gudmundsen u. W. E. McEwen, J. Am. chem. Soc. 79, 329 (1957).
- (20) R. Huisgen u. M. Appl, Chem. Ber. 92, 2961 (1959).
- (21) J. F. Heacock u. H. T. Edmison, J. Am. chem. Soc. 82, 3460 (1960).
- (22) H. Staudinger u. E. Hauser, Helv. Chim. Acta, IV, 861 (1921).
- (23) E. Wiberg u. K. Hertwig, Z. anorg. allg. Chem. 257, 138 (1948).
- (24) H. J. Becher, Z. anorg. allg. Chem. 289, 262 (1956).
- (25) D. T. Haworth u. L. F. Hohnstedt, J. Am. chem. Soc. 81, 842 (1959).
- (26) Holleman-Wiberg, Lehrbuch der anorg. Chem., Walter de Gruyter-Verlag, Berlin, 1960, 378.
- (27) R. Huisgen u. M. Seidel, Diss. M. Seidel, Univ. München 1960.
- (28) R. Huisgen u. I. Ugi, Chem. Ber. 90, 2925 (1957).
- (29) R. L. Letsinger u. I. Skoog, J. Am. chem. Soc. 77, 2491 (1955).
- (30) G. Brauer, Handbuch der präparativen anorg. Chem. Stuttgart 1954, 586.
- (31) Tabelle der IUPAC-Atomgewichtskommission 1957.

- (32) L. J. Bellamy, W. Gerrard, M. F. Lappert u. R. L. Williams, J. chem. Soc. 1958, 2412.
- (33) F. Moll u. E. Lippert, Z. Elektrochem. 58, 853 (1954).
- (34) W. H. Westphal, Physikal. Praktikum, Verlag Friedrich Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1955.
- (35) P. A. Mc. Cusker, G. F. Hennion u. C. Ashby, J. Am. chem. Soc. 79, 5192 (1957).
- (36) Privatmitteilung von H. Nöth, Univ. München.
- (37) W. C. Price, R. D. B. Fraser, T. S. Robinson u. H. C. Longuet-Higgins, Discus. Farad. Soc. 9, 131 (1950).
- (38) H. J. Becher u. S. Frick, Z. anorg. allg. Chem. 295, 83 (1958).

Lebenslauf

Am 16. 3. 1935 wurde ich in Plau (Mecklenburg) als Sohn des Bankangestellten i. R. Walter Paetzold und seiner Ehefrau Else geboren. Seit Mai 1935 wohne ich in München. In den Jahren 1941 bis 1945 besuchte ich die Volksschule an der Wörthstraße und von 1945 bis 1954 die Frühling-Oberrealschule in München. Seit dem Wintersemester 1954/55 studiere ich - unterstützt durch ein Stipendium des Freistaats Bayern - an der Universität München Chemie. Im Mai 1958 legte ich die Diplomchemiker-Hauptprüfung ab. Von Januar bis Oktober 1959 fertigte ich unter der Anleitung von Prof. Dr. Dr. h. c. Egon Wiberg eine Diplomarbeit an mit dem Thema "Zur Umsetzung lewis-acider Borverbindungen mit 1,3-Butadien". Seit Dezember 1959 arbeite ich im Arbeitskreis von Prof. Wiberg als Doktorand. Als wissenschaftliche Hilfskraft betreue ich seit November 1958 einen Teil des Anfängerpraktikums für Chemiker.

Peter Paetzold

